SAVOIRS PHYSIQUE ACTUELS

MÉCANIQUE QUANTIQUE

TOME I

Nouvelle édition

CLAUDE COHEN-TANNOUDJI
BERNARD DIU
FRANCK LALOË

CNRS ÉDITIONS

edp sciences

PHYSIQUE

MÉCANIQUE QUANTIQUE I

CLAUDE COHEN-TANNOUDJI
BERNARD DIU
FRANCK LALOË

Cet ouvrage, issu de nombreuses années d'enseignements universitaires à divers niveaux, a été conçu afin de faciliter le premier contact avec la physique quantique et d'aider ensuite le lecteur à progresser continûment dans la compréhension de cette physique. Les deux premiers tomes, publiés il y a plus de 40 ans, sont devenus des classiques dans le monde entier, traduits dans de multiples langues. Ils se placent toutefois à un niveau intermédiaire et ont été complétés par un troisième tome d'un niveau plus avancé. L'ensemble est systématiquement fondé sur une approche progressive des problèmes, où aucune difficulté n'est passée sous silence et où chaque aspect du problème est discuté (en partant souvent d'un rappel classique).

Cette volonté d'aller au fond des choses se concrétise dans la structure même de l'ouvrage, faite de deux textes distincts mais imbriqués : les « chapitres » et les « compléments ». Les chapitres présentent les idées générales et les notions de base. Chacun d'entre eux est suivi de plusieurs compléments, en nombre variable, qui illustrent les méthodes et concepts qui viennent d'être introduits ; les compléments sont des éléments indépendants, dont le but est de proposer un large éventail d'applications et prolongements intéressants. Pour faciliter l'orientation du lecteur et lui permettre d'organiser ses lectures successives, un guide de lecture des compléments est proposé à la fin de chaque chapitre.

Le tome I fournit une introduction générale, suivie d'un chapitre détaillé qui décrit les outils mathématiques de base de la mécanique quantique. L'expérience d'enseignement des auteurs a montré que cette présentation est à terme la plus efficace. Les postulats sont ensuite clairement énoncés à partir du troisième chapitre avec de nombreuses applications en compléments. Ensuite sont décrites quelques grandes applications de la mécanique quantique, par exemple le spin et les systèmes à deux niveaux, ou encore l'oscillateur harmonique qui donne lieu à de très nombreuses applications (vibration des molécules, phonons, etc.) dont bon nombre font l'objet d'un complément spécifique.

Claude Cohen-Tannoudji *a été chercheur CNRS, puis professeur successivement à l'Université de Paris et au Collège de France, donnant des cours dont l'influence scientifique a été considérable. Il a été lauréat du Prix Nobel en 1997, avec Steve Chu et Williams Phillips, pour ses nombreuses contributions à la recherche, en particulier dans le domaine du refroidissement et du piégeage d'atomes par des faisceaux laser.*

Bernard Diu *a été professeur à l'Université de Paris et y a enseigné divers domaines de la physique, en particulier la mécanique quantique et la physique statistique, sur laquelle il a écrit un ouvrage de référence avec trois co-auteurs. Il a toujours montré un intérêt soutenu pour l'enseignement et la diffusion des sciences. Son domaine de recherche principal est la physique des particules.*

Franck Laloë *a été maître-assistant attaché aux cours de mécanique quantique, puis chercheur CNRS au sein du Laboratoire Kastler Brossel. Ses travaux de recherches ont porté sur divers effets liés aux statistiques quantiques, l'orientation nucléaire de l'hélium trois par pompage optique, les ondes de spin dans les gaz à basse température, et divers aspects de la mécanique quantique fondamentale.*

Série Physique dirigée par Michèle LEDUC et Michel LE BELLAC

SAVOIRS ACTUELS
Collection dirigée par Michèle LEDUC

CNRS ÉDITIONS
www.cnrseditions.fr

edp sciences
www.edpsciences.org

Création graphique : Béatrice Couëdel

Ces ouvrages, écrits par des chercheurs, reflètent des enseignements dispensés dans le cadre de la formation à la recherche. Ils s'adressent donc aux étudiants avancés, aux chercheurs désireux de perfectionner leurs connaissances ainsi qu'à tout lecteur passionné par la science contemporaine.

9 782759 822874

64 €

ISBN EDP Sciences 978-2-7598-2287-4
ISBN CNRS ÉDITIONS 978-2-271-12498-2

Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu
et Franck Laloë

Mécanique quantique

Tome I

Nouvelle édition

Collection dirigée par
Michèle Leduc et Michel Le Bellac

SAVOIRS ACTUELS

EDP Sciences/CNRS Éditions

Dans la même collection :

Analyse dans les espaces métriques
Hervé Pajot et Emmanuel Russ

Comprenons-nous vraiment la mécanique quantique ? 2e édition
Franck Laloë

Mécanique quantique - Tomes II et III
Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Laloë

Cohomologie galoisienne
David Harari

Optique non linéaire
François Hache

Chimie verte
Jacques Augé et Marie-Christine Scherrmann

Ouvrage publié grâce au mécénat du
Centre National de la Recherche Scientifique,
de Paris-Sciences-et-Lettres et du Collège de France.

Ouvrage publié avec le soutien du laboratoire Kastler-Brossel.

Imprimé en France

EDP Sciences, ISBN (papier) : 978-2-7598-2287-4, ISBN (ebook) : 978-2-7598-2288-1

CNRS Éditions, ISBN (papier) : 978-2-271-12498-2, ISBN (ebook) : 978-2-271-12500-2

Avertisssement important : "mode d'emploi"

L'exposé qui va suivre est composé de deux parties distinctes, bien qu'imbriquées : les chapitres et les compléments.

– Les *chapitres* contiennent les notions de base : à quelques développements et quelques variations près, leur niveau correspond à celui d'un cours en Licence 3 pour le premier tome, Master 1 pour le second, et Master 2 pour le troisième. Ces chapitres, au nombre de 21 en tout, *forment un tout*, qui peut être étudié indépendamment des compléments.

– Les *compléments* suivent chacun des chapitres ; ils sont repérés par une lettre à laquelle, en indice, est adjoint le numéro du chapitre auquel ils sont attachés (par exemple, les compléments qui suivent le Chapitre V sont notés, dans l'ordre : A_V, B_V, C_V, etc.), et peuvent être immédiatement distingués par un signe • figurant en haut des pages correspondantes. A la fin de chaque chapitre figure un guide de lecture et une liste de ses compléments, dont le nombre est variable (de 2 à 14).

Les compléments sont de *types divers* : certains sont par exemple destinés à faciliter l'assimilation du chapitre auquel ils sont attachés, ou à préciser certains points ; d'autres peuvent également indiquer des applications physiques concrètes, ou encore ouvrir des perspectives sur différents domaines de la physique ; l'un de ces compléments (généralement le dernier) regroupe des exercices.

Les compléments sont de *niveaux variés* : tous peuvent être compris à partir des chapitres qui les précèdent, mais certains en sont des applications ou des prolongements très simples, alors que d'autres sont plus difficiles (quelques uns peuvent même se situer au niveau du Master 2 ou s'intéresser à des sujets proches de la recherche).

En aucun cas il n'est conseillé d'étudier l'ensemble des compléments d'un chapitre dans l'ordre où ils se présentent. Suivant ses préoccupations et ses intérêts, le lecteur en choisira un petit nombre (par exemple 2 ou 3), plus quelques exercices ; les autres compléments pourront être réservés pour une lecture ultérieure. Il pourra s'appuyer pour cela sur le guide de lecture des compléments qui figure à la fin de chaque chapitre.

Signalons engin que, dans le texte des chapitres et des compléments, certains passages pouvant être sautés en première lecture sont imprimés en petits caractères.

Avant-propos

La mécanique quantique est une branche de la physique dont l'importance n'a cessé de s'accroître au cours des dernières décennies. Elle est bien sûr essentielle pour comprendre la structure et la dynamique des objets microscopiques comme les atomes, les molécules, ainsi que leurs interactions avec le rayonnement électromagnétique. Mais elle est aussi à la base du fonctionnement de nombreux systèmes nouveaux comme les sources laser (communications, médecine, usinage, etc.), les horloges atomiques (essentielles, en particulier, pour le GPS), les transistors (et donc les communications, l'informatique), l'imagerie par résonance magnétique, la production d'énergie (capteurs solaires, nucléaire), etc., donc des applications pratiques innombrables. Elle permet également d'expliquer des phénomènes surprenants comme la superfluidité ou la supraconductivité. Un grand intérêt est actuellement porté aux états quantiques intriqués, dont les propriétés de non-localité et non-séparabilité sont peu intuitives, et permettent d'envisager des applications remarquables dans le domaine de l'information quantique. Notre civilisation devient ainsi de plus en plus imprégnée par les applications technologiques qui découlent des concepts quantiques. Il est par suite clair qu'une attention particulière doit être portée à l'enseignement de la mécanique quantique. L'objet de ces trois tomes est de concourir à cet objectif.

Un premier contact avec la mécanique quantique peut cependant être très déroutant. Le présent ouvrage, issu de plusieurs enseignements auprès des étudiants, a été conçu dans le but de faciliter une approche initiale, et d'aider ensuite le lecteur à progresser continûment vers un niveau avancé de mécanique quantique. Les deux premiers tomes, publiés il y a plus de 40 ans, ont été utilisés dans le monde entier et traduits dans de multiples langues. Ils restaient toutefois à un niveau intermédiaire ; l'ouvrage est maintenant complété par un troisième tome qui permet au lecteur d'aller plus loin. L'ensemble est systématiquement fondé sur une approche progressive des problèmes, où aucune difficulté n'est passée sous silence, et où chaque aspect des diverses questions est discuté en détail (en partant souvent d'un rappel classique).

Cette volonté d'aller au fond des choses « sans tricher ni prendre de raccourci» se concrétise dans la structure même de l'ouvrage, construite à l'aide de deux textes distincts mais imbriqués : les *chapitres* et les *compléments*. Les chapitres se suivent pour présenter les idées générales et les notions de base. Chaque chapitre est suivi de plusieurs compléments, en nombre variable, qui illustrent les méthodes et concepts qui viennent d'être introduits. Les compléments sont indépendants les uns des autres, et leur but est de proposer un large éventail d'applications diverses et prolongements intéressants. Pour faciliter l'orientation du lecteur et lui permettre d'organiser ses lectures successives, un guide de lecture comprenant une liste de commentaires des compléments un par un est proposée à la fin de chaque chapitre.

Le tome I présente une introduction générale du sujet, suivie d'un chapitre détaillé qui décrit les outils mathématiques de base de la mécanique quantique. Ce chapitre peut paraître un peu long et dense, mais l'expérience d'enseignement des auteurs a montré que cette présentation est à terme la plus efficace. Les postulats sont clairement énoncés à partir du troisième chapitre, avec de nombreuses illustrations en compléments. Ensuite sont décrites quelques grandes applications de la

mécanique quantique, par exemple l'oscillateur harmonique, qui donne lieu à de très nombreuses applications (vibration des molécules, phonons, etc.), dont bon nombre font l'objet d'un complément spécifique.

Le tome II poursuit dans cette voie, en élargissant sa portée, et à un niveau un peu plus élevé. Il aborde la théorie des collisions, le spin, la composition des moments cinétiques et les calculs des perturbations indépendantes ou dépendantes du temps. Il fait une première incursion dans l'étude des particules identiques. Dans ce tome, comme dans le précédent, toute notion théorique est immédiatement illustrée par des applications diverses présentées dans des compléments. Comme le tome I, il a bénéficié de quelques corrections récentes, mais il a également été augmenté : le chapitre XIII comprend maintenant deux §§ D et E qui traitent des perturbations aléatoires, et un complément entier sur la relaxation a été ajouté à ce chapitre.

Enfin le tome III vient maintenant compléter les deux premiers, en se situant à un niveau plus élaboré. Il se base sur l'usage du formalisme des opérateurs de création et d'annihilation (deuxième quantification), d'utilisation courante en théorie quantique des champs. Dans une première partie, on étudie les systèmes de particules identiques, fermions et bosons. Les propriétés des gaz parfaits en équilibre thermique sont exposées. Pour les fermions, la méthode de Hartree-Fock est présentée en détail ; elle est à la base d'un nombre considérable d'études en chimie, physique atomique ou du solide, etc. Pour les bosons, l'équation de Gross-Pitaevskii et la théorie de Bogolubov sont discutées. Une présentation originale qui regroupe les effets d'appariement dans les fermions et les bosons permet d'obtenir la théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) et de Bogolubov dans un cadre unifié. Une seconde partie du tome III est consacrée à l'électrodynamique quantique, son introduction générale, l'étude des interactions entre atomes et photons, et diverses applications (émission spontanée, transitions multi-photoniques, pompage optique, etc.). La méthode de l'atome habillé est présentée et illustrée dans des cas concrets. Un dernier chapitre discute la notion d'intrication quantique et certains aspects fondamentaux de la mécanique quantique, en particulier les inégalités de Bell et leur violation.

Mentionnons enfin que nous n'avons abordé, ni la discussion des implications philosophiques de la mécanique quantique, ni celle des diverses interprétations de cette théorie, malgré le très grand intérêt qui s'attache à ces sujets. Nous nous sommes en fait limités à présenter que l'on appelle souvent “le point de vue orthodoxe”, et seul le Chapitre XXI s'approche un peu de certaines questions touchant les fondements de la mécanique quantique (sa non-localité, etc.). Nous avons fait ce choix car il nous semble que l'on peut s'intésser aux questions relatives aux fondements de façon plus efficace une fois que l'on a acquis au préalable une bonne aisance dans le maniement pratique de la mécanique quantique, ainsi que de ses applications si nombreuses. Ces sujets sont abordés dans l'ouvrage *Comprenons-nous vraiment la Mécanique Quantique ?* (F. Laloë, EDP Sciences, 2017) ; voir également la section 5 de la bibliographie des Tomes I et II.

Remerciements :

Tomes I et II : l'enseignement qui est à l'origine de cet ouvrage résulte d'un travail d'équipe qui s'est poursuivi pendant plusieurs années.Nous tenons à remercier ici tous les membres des diverses équipes dont nous avons fait partie, et tout particulièrement Jacques Dupont-Roc et Serge Haroche, pour leur collaboration amicale, les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble lors de nos réunions hebdomadaires, les idées de problèmes et d'exercices qu'ils nous ont suggérées. Sans leur enthousiasme et leur aide précieuse, nous n'aurions jamais pu entreprendre et mener à bien la rédaction de cet ouvrage. Nous ne saurions également oublier tout ce que nous devons aux physiciens qui nous ont initiés à la recherche, Alfred Kastler et Jean Brossel pour deux d'entre nous, Maurice Lévy pour le troisième. C'est dans l'ambiance de leurs laboratoires que nous avons découvert la beauté et la puissance de la mécanique quantique. Nous n'oublions pas non plus l'importance qu'a eue pour nous l'enseignement de la physique moderne dispensé au C.E.A. par Albert Messiah, Claude Bloch et Anatole Abragam, à une époque où le troisième cycle n'avait pas encore fait son apparition dans l'enseignement supérieur.

Tome III : Nicole et Dan Ostrowsky ont, à l'occasion de leur traduction du texte en anglais, proposé de nombreuses améliorations ou clarifications, et nous leur en sommes très reconnaissants. Nombreux sont en fait les collègues et amis qui ont grandement contribué à la mise au point de cet ouvrage. Cela nous a d'autant plus aidés que chacun, dans son style propre, nous a apporté des remarques et suggestions complémentaires, et toujours utiles. Tous nos remerciements vont donc en particulier à :

Pierre-François Cohadon
Jean Dalibard
Sébastien Gleyzes
Markus Holzmann
Thibaut Jacqmin
Philippe Jacquier
Amaury Mouchet
Jean-Michel Raimond
Félix Werner

De plus, Marco Picco et Pierre Cladé nous ont grandement aidés à maîtriser certains aspects délicats de la typographie Latex, et à vectoriser des figures. Roger Balian, Edouard Brézin et William Mullin nous ont fait bénéficier d'utiles conseils et suggestions. Enfin, pour un certain nombre de figures, nous remercions vivement pour leur aide Geneviève Tastevin, Pierre-François Cohadon et Samuel Deléglise.

Tome I

****

****

Tome II

Tome III

Chapitre I

Ondes et particules. Introduction aux idées fondamentales de la mécanique quantique

---

Dans l'état actuel des connaissances scientifiques, la mécanique quantique joue un rôle fondamental pour la description et la compréhension des phénomènes naturels. En effet, dès que ces derniers se produisent à une échelle très fine (échelle atomique ou subatomique), ils ne sont explicables que dans le cadre de la physique quantique ; par exemple, l'existence et les propriétés des atomes, la liaison chimique, la propagation d'un électron dans un cristal, etc. ne peuvent être comprises à partir de la mécanique classique. Or, même si l'on ne s'intéresse qu'aux objets physiques macroscopiques (c'est-à-dire de dimensions comparables à ceux que l'on considère

dans la vie courante), il faut en principe commencer par étudier le comportement des divers atomes, ions, électrons qui les constituent avant de pouvoir en donner une description scientifique complète. C'est en ce sens que l'on peut dire que la mécanique quantique est la base de notre compréhension actuelle de tous les phénomènes naturels, y compris ceux qui relèvent traditionnellement de la chimie, de la biologie, etc. D'ailleurs, il s'avère que nombreux sont les phénomènes macroscopiques qui manifestent clairement à notre échelle le comportement quantique de la nature.

D'un point de vue historique les idées quantiques, en regroupant les propriétés des particules matérielles et du rayonnement, ont d'ailleurs contribué à une unification remarquable des concepts de la physique fondamentale. En effet, à la fin du XIXe siècle, on distinguait dans les phénomènes physiques deux entités : matière et rayonnement, pour lesquelles on disposait de lois complètement différentes. Pour prédire le mouvement des corps matériels, on utilisait les lois de la *mécanique newtonienne* (*cf.* Appendice III) dont les succès, pour être anciens, n'en étaient pas moins impressionnants. En ce qui concerne le rayonnement, la *théorie de l'électromagnétisme* avait abouti, grâce à l'introduction des équations de Maxwell, à une compréhension globale d'un ensemble de phénomènes qui relevaient autrefois de domaines différents : électricité, magnétisme et optique ; en particulier, la théorie életromagnétique du rayonnement avait reçu une confirmation expérimentale éclatante avec la découverte des ondes hertziennes. Enfin, les *interactions entre rayonnement et matière* s'interprétaient bien à partir de la force de Lorentz. Cet ensemble de lois avait conduit la physique à un état qui pouvait, compte tenu des données expérimentales de cette époque, être considéré comme satisfaisant.

La physique allait pourtant, au début du XXe siècle, être marquée par des bouleversements profonds, qui aboutirent à l'introduction de la mécanique relativiste et de la mécanique quantique. "Révolution" relativiste et "révolution" quantique furent dans une large mesure indépendantes, car elles remirent en question la physique classique sur des points différents : les lois classiques cessent d'être valables pour des corps matériels animés de très grandes vitesses, comparables à celle de la lumière (domaine relativiste) ; de plus, elles sont aussi en défaut à l'échelle atomique ou sub-atomique (domaine quantique). Il est cependant important de remarquer que, dans les deux cas, la physique classique apparaît comme une approximation des nouvelles théories, approximation valable pour la plupart des phénomènes à l'échelle courante ; par exemple, la mécanique newtonienne permet de prédire correctement le mouvement d'un corps solide, à condition qu'il soit non relativiste (vitesses faibles devant celle de la lumière) et macroscopique (dimensions grandes devant celles des atomes). Cependant, d'un point de vue fondamental, la théorie quantique reste toujours indispensable : elle seule permet par exemple de comprendre l'existence même d'un corps solide et la valeur des paramètres macroscopiques (densité, chaleur spécifique, élasticité, etc.) qui lui sont associés. Nous ne disposons pas encore, à l'heure actuelle, d'une théorie pleinement satisfaisante qui soit à la fois quantique et relativiste, car des difficultés ont surgi dans ce domaine. Toutefois, la plupart des phénomènes atomiques et moléculaires sont bien expliqués par la *mécanique quantique non relativiste* que nous nous proposons d'étudier ici.

Ce chapitre constitue en fait une première prise de contact avec les idées et le "vocabulaire" quantiques. *Il n'est pas question ici d'être rigoureux ou complet.* Le but essentiel est d'éveiller la curiosité du lecteur, de lui décrire des phénomènes qui ébranlent des notions aussi solidement ancrées dans notre intuition que la notion de

trajectoire, et de lui rendre "plausible" la théorie quantique en lui montrant de façon simple et quantitative comment elle permet de résoudre les problèmes rencontrés à l'échelle atomique. Nous reprendrons ultérieurement les différentes notions introduites dans ce chapitre, en les précisant soit sur le plan du formalisme mathématique (Chap. II), soit sur le plan physique (Chap. III).

Dans le premier paragraphe (§ A), nous introduisons tout d'abord les idées quantiques de base (dualité onde-corpuscule, mécanisme de la mesure) en nous appuyant sur des expériences d'optique bien connues. Puis nous indiquons (§ B) comment on peut étendre ces idées aux corpuscules matériels (fonction d'onde, équation de Schrödinger). Nous étudions ensuite plus en détail les caractéristiques du "paquet d'ondes" associé à une particule, et introduisons les relations de Heisenberg (§ C), souvent appelées pour des raisons historiques "relations d'incertitude". Enfin, nous discutons quelques effets typiquement quantiques sur des cas simples (§ D).

A. Ondes électromagnétiques et photons

A-1. Les quanta de lumière et les relations de Planck-Einstein

Newton considérait la lumière comme un jet de corpuscules, qui par exemple rebondissaient lors de la réflexion sur un miroir. Durant la première moitié du XIXe siècle, démonstration fut faite de la nature ondulatoire de la lumière (interférences, diffraction), ce qui permit par la suite l'intégration de l'optique dans la théorie électromagnétique. Dans ce cadre, la vitesse c de la lumière est reliée à des constantes électriques et magnétiques, et les phénomènes de polarisation lumineuse s'interprètent comme des manifestations du caractère vectoriel du champ électrique.

Cependant, l'étude du rayonnement du *corps noir*, que la théorie électromagnétique était impuissante à expliquer, amena Planck à émettre l'hypothèse de la *quantification de l'énergie* (1900) : pour une onde électromagnétique de fréquence ν, les seules énergies possibles sont des multiples entiers du quantum $h\nu$, où h est une nouvelle constante fondamentale. Puis Einstein, donnant à cette hypothèse une portée beaucoup plus générale, proposa un retour à la théorie corpusculaire (1905) : la lumière est constituée d'un jet de *photons* dont chacun possède l'énergie $h\nu$. Einstein montra comment l'introduction des photons permettait de comprendre de manière très simple certaines caractéristiques de l'effet photoélectrique inexpliquées jusque là. Il fallut attendre presque vingt ans pour que le photon soit directement mis en évidence, en tant que corpuscule individualisé, par l'effet Compton (1924).

Ces résultats conduisent à la conclusion suivante : l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière se fait par *processus élémentaires indivisibles*, où le rayonnement apparaît comme constitué de corpuscules, les photons. Paramètres corpusculaires (énergie E et impulsion $\mathbf{p}$ d'un photon) et paramètres ondulatoires (pulsation $\omega = 2\pi\nu$ et vecteur d'onde $\mathbf{k}$, où $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, ν étant la fréquence et λ la longueur d'onde) sont liés par les relations fondamentales :

$$\boxed{\begin{aligned} E &= h\nu = \hbar\omega \\ \mathbf{p} &= \hbar\mathbf{k} \end{aligned}} \qquad \text{(relations de Planck-Einstein)} \tag{A-1}$$

où $\hbar = h/2\pi$ est défini à partir de la constante de Planck h :

$$h \simeq 6{,}62 \;\; 10^{-34} \;\; \text{Joule} \times \text{seconde} \tag{A-2}$$

Au cours de chaque processus élémentaire, il y a conservation de l'énergie et de l'impulsion totales.

A-2. La dualité onde-corpuscule

Nous voilà donc revenus à une conception corpusculaire de la lumière. Est-ce à dire qu'il faille abandonner la théorie ondulatoire ? Certainement pas : nous allons voir que les phénomènes typiquement ondulatoires mis en évidence par les expériences d'interférence et de diffraction seraient inexplicables dans un cadre purement corpusculaire. En analysant l'expérience bien connue des fentes d'Young, nous allons être conduits à la conclusion suivante : une interprétation complète des phénomènes ne peut être obtenue qu'en conservant *à la fois* l'aspect ondulatoire et l'aspect corpusculaire de la lumière (bien qu'ils paraissent a priori inconciliables). Nous indiquerons ensuite comment ce paradoxe peut être résolu par l'introduction des notions quantiques fondamentales.

A-2-a. Analyse de l'expérience des fentes d'Young

Le dispositif de cette expérience est schématisé sur la Figure 1 : la lumière monochromatique émise par la source $\mathscr{S}$ tombe sur une plaque opaque $\mathscr{P}$ percée de deux fentes fines F_1 et F_2, qui éclairent l'écran d'observation $\mathscr{E}$ (par exemple une plaque photographique). Si l'on obstrue F_2, on obtient sur $\mathscr{E}$ une répartition d'intensité lumineuse $I_1(x)$, qui est la tache de diffraction de F_1 ; de même, lorsque F_1 est bouché, la tache de diffraction de F_2 est décrite par $I_2(x)$. Quand les deux fentes F_1 et F_2 sont ouvertes à la fois, on observe sur l'écran un système de franges d'interférence : on constate en particulier que l'intensité $I(x)$ correspondante n'est pas la somme des intensités produites par F_1 et F_2 séparément :

$$I(x) \neq I_1(x) + I_2(x) \tag{A-3}$$

Comment pourrait-on envisager d'expliquer, au moyen d'une théorie corpusculaire (dont la nécessité est apparue au paragraphe précédent), les résultats expérimentaux que nous venons de décrire ? L'existence d'une tache de diffraction, lorsqu'une seule des deux fentes est ouverte, pourrait par exemple s'expliquer par l'influence des chocs des photons sur les bords de la fente ; une telle explication demanderait bien sûr à être précisée et une étude plus détaillée montrerait qu'elle n'est pas suffisante. Cependant, concentrons plutôt notre attention sur le phénomène d'interférence. Nous pourrions tenter de l'expliquer en faisant intervenir une interaction entre les photons qui passent par la fente F_1, et ceux qui passent par la fente F_2 ; cette explication conduirait alors à la prédiction suivante : si l'on diminue l'intensité de la source $\mathscr{S}$ (c'est-à-dire le nombre de photons qu'elle émet par seconde) jusqu'à ce que les photons arrivent pratiquement un par un sur la plaque puis sur l'écran, l'interaction entre les photons doit diminuer et, à la limite, s'annuler : les franges d'interférence devraient donc disparaître.

Avant d'indiquer la réponse donnée par l'expérience, rappelons que la théorie ondulatoire, elle, fournit une interprétation toute naturelle des franges. L'intensité lumineuse en un point de l'écran $\mathscr{E}$ est proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique en ce point. Si $E_1(x)$ et $E_2(x)$ représentent, en notation complexe, les champs électriques produits en x par les fentes F_1 et F_2 respectivement (elles

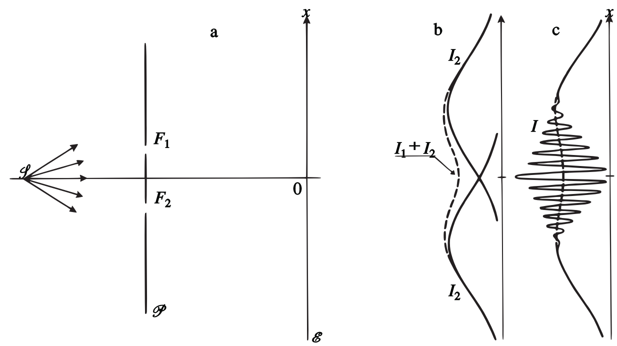


Figure 1 – *Schéma de l'expérience d'interférences lumineuses des fentes d'Young (fig. a). Sur l'écran $\mathcal{E}$, chacune des fentes F_1 et F_2 donne une tache de diffraction, les intensités correspondantes étant $I_1(x)$ et $I_2(x)$ (traits pleins de la figure b). Lorsque les deux fentes F_1 et F_2 sont simultanément ouvertes, l'intensité recueillie sur l'écran n'est pas la somme $I_1(x) + I_2(x)$ (traits tiretés sur la figure b), mais présente des oscillations dues à l'interférence entre les champs électriques rayonnés par F_1 et F_2 (trait plein de la figure c).*

se comportent comme des sources secondaires), le champ total régnant en ce point lorsque F_1 et F_2 sont toutes deux ouvertes est [1] :

$$E(x) = E_1(x) + E_2(x) \tag{A-4}$$

En utilisant la notation complexe, on aura donc :

$$I(x) \propto |E(x)|^2 = |E_1(x) + E_2(x)|^2 \tag{A-5}$$

Comme d'autre part les intensités $I_1(x)$ et $I_2(x)$ sont respectivement proportionnelles à $|E_1(x)|^2$ et $|E_2(x)|^2$, la formule (A-5) montre que $I(x)$ diffère de $I_1(x)+I_2(x)$ par un terme d'interférence, qui dépend de la différence de phase entre E_1 et E_2, et dont la présence explique les franges. La théorie ondulatoire prévoit donc que, si l'on diminue l'intensité de la source $\mathscr{S}$, les franges vont simplement diminuer elles aussi d'intensité, mais persister.

Que se passe-t-il en fait, lorsque $\mathscr{S}$ émet les photons pratiquement un par un ? *Ni les prédictions de la théorie ondulatoire, ni celles de la théorie corpusculaire ne sont vérifiées.* En effet :

(i) Si l'on recouvre l'écran $\mathscr{E}$ d'une plaque photographique, et si l'on augmente suffisamment le temps de pose de façon à recevoir quand même pour chaque photographie un grand nombre de photons, on constate au développement que *les franges n'ont pas disparu ; il faut donc rejeter l'interprétation purement corpusculaire* selon laquelle les franges sont dues à une interaction entre photons.

(ii) On peut au contraire exposer la plaque photographique pendant un temps suffisamment court pour qu'elle ne puisse recevoir que quelques photons.

1. L'expérience étudiée ici étant effectuée en lumière non polarisée, le caractère vestoriel du champ électrique n'y joue pas un rôle essentiel. Pour simplifier, nous n'en tenons pas compte dans tout ce paragraphe.

On constate alors que chaque photon produit sur $\mathscr{E}$ un *impact localisé*, et non une figure d'interférence d'intensité très faible ; *il faut donc aussi rejeter l'interprétation purement ondulatoire.*

En réalité, au fur et à mesure que les photons arrivent sur la plaque photographique, il se produit le phénomène suivant : leurs impacts se répartissent de *manière aléatoire*, et ce n'est que lorsqu'un grand nombre d'entre eux est arrivé sur $\mathscr{E}$ que la répartition des impacts semble avoir un aspect continu ; la densité des impacts en chaque point de $\mathscr{E}$ correspond aux franges d'interférence : elle est maximum sur une frange brillante, nulle sur une frange noire. On peut donc dire que, au fur et à mesure de leur arrivée, les photons reconstituent la figure d'interférence.

Le résultat de cette expérience conduit donc apparemment à un paradoxe, qui, dans le cadre de la théorie corpusculaire par exemple, peut être explicité comme suit. Puisque l'interaction entre photons différents est exclue, il nous faut considérer chacun d'eux séparément. Mais on ne comprend pas alors pourquoi les phénomènes changent tellement suivant qu'une seule fente est ouverte, ou les deux : comment admettre que, pour un photon passant par l'une des fentes, le fait que l'autre soit fermée ou non ait une importance si cruciale ?

Avant de discuter ce problème, il convient cependant de remarquer que, dans l'expérience précédente, nous n'avons pas cherché à déterminer par laquelle des deux fentes était passé chacun des photons que recevait l'écran. Pour obtenir ce renseignement, on peut envisager de placer des détecteurs (photomultiplicateurs) derrière F_1 et F_2. On constatera bien alors que, si les photons arrivent un à un, chacun d'eux franchit une fente bien déterminée (on obtiendra un signal soit sur le détecteur placé derrière F_1, soit sur celui qui couvre F_2, mais pas sur les deux à la fois). Mais, bien évidemment, les photons ainsi détectés seront absorbés et ne parviendront pas jusqu'à l'écran. Supprimons alors le photomultiplicateur qui masque F_1, par exemple. Celui qui reste en F_2 nous indiquera que, sur un grand nombre de photons, environ la moitié franchit F_2. Nous en concluons que les autres, ceux qui peuvent continuer jusqu'à l'écran, passent par F_1 ; mais la figure qu'ils construisent peu à peu sur l'écran n'est pas une figure d'interférence, puisque F_2 est obstrué ; c'est seulement la tache de diffraction de F_1.

A-2-b. Unification quantique des deux aspects de la lumière

L'analyse qui précède montre qu'il est impossible d'expliquer tous les phénomènes observés si l'on ne s'attache qu'à l'un des deux aspects, corpusculaire ou ondulatoire, de la lumière. Or ces deux aspects semblent s'exclure mutuellement. Pour surmonter cette difficulté, il devient donc indispensable de réviser de façon critique les concepts de la physique classique et d'admettre que, bien que notre expérience quotidienne nous enseigne qu'ils sont parfaitement établis, ces concepts peuvent ne plus être valables dans le domaine nouveau (dit “microscopique”) que nous abordons. Par exemple, une caractéristique essentielle de ce nouveau domaine est apparue lorsque nous avons placé des compteurs derrière les fentes d'Young : *lorsque l'on effectue une mesure sur un système microscopique, on le perturbe de façon fondamentale* ; il s'agit là d'une propriété nouvelle puisque, dans le domaine macroscopique, nous sommes habitués à ce qu'il soit toujours possible de concevoir des appareils de mesure dont l'influence sur le système est pratiquement aussi faible que l'on veut. Cette révision critique de la physique classique est imposée par l'expérience, et doit bien sûr être guidée par l'expérience.

Reprenons d'abord le "paradoxe", énoncé plus haut, du photon qui passe par une fente mais se comporte différemment suivant que l'autre est ouverte ou fermée. Nous avons vu que, si l'on cherche à détecter les photons lorsqu'ils franchissent les fentes, on les empêche d'arriver jusqu'à l'écran. De façon plus générale, une analyse détaillée des expériences montre qu'*il est impossible d'observer la figure d'interférence et de savoir en même temps par quelle fente est passé chaque photon* (*cf.* Complément D_I). On est donc obligé, pour résoudre le paradoxe, de renoncer à l'idée qu'un photon passe forcément par une fente déterminée. On remet ainsi en cause la notion, fondamentale en physique classique, de trajectoire d'un corpuscule.

D'autre part, lorsque les photons arrivent un à un, leurs impacts sur l'écran reconstituent progressivement la figure d'interférence. Ceci implique que, pour un photon particulier, on ne sait pas à l'avance de façon certaine où il va aller frapper l'écran. Or ces photons sont tous émis dans les mêmes conditions. Voilà donc détruite aussi l'idée classique suivant laquelle les conditions initiales déterminent complètement le mouvement ultérieur d'une particule. On peut seulement dire, lorsqu'un photon est émis, que la probabilité pour qu'il frappe l'écran en x est proportionnelle à l'intensité $I(x)$ calculée dans la théorie ondulatoire, c'est-à-dire à $|E(x)|^2$.

Après bien des tâtonnements qu'il n'est pas question de décrire ici, on en est arrivé à la notion de *dualité onde-corpuscule*, que l'on peut schématiquement résumer ainsi [2] :

(i) Les aspects corpusculaire et ondulatoire de la lumière sont inséparables ; *la lumière se comporte à la fois comme une onde et comme un flux de particules, l'onde permettant de calculer la probabilité pour qu'un corpuscule se manifeste.*

(ii) Les prévisions sur le comportement d'un photon ne peuvent être que du type probabiliste.

(iii) L'information sur un photon à l'instant t est donnée par l'onde $E(\mathbf{r}, t)$, solution des équations de Maxwell ; nous dirons que cette onde caractérise l'état des photons à l'instant t. $E(\mathbf{r}, t)$ est interprété comme *l'amplitude de probabilité* pour qu'un photon manifeste sa présence, à l'instant t, au point $\mathbf{r}$: cela signifie que la probabilité correspondante est proportionnelle à $|E(\mathbf{r}, t)|^2$.

Remarques :

(i) Les équations de Maxwell, étant linéaires et homogènes, admettent un *principe de superposition* : si E_1 et E_2 sont deux solutions de ces équations, alors $E = \lambda_1 E_1 + \lambda_2 E_2$, où λ_1 et λ_2 sont des constantes, est aussi une solution. C'est ce principe de superposition qui explique en optique classique les phénomènes de type ondulatoire (interférences, diffraction). En physique quantique, l'interprétation de $E(\mathbf{r}, t)$ comme amplitude de probabilité est donc essentielle pour que de tels phénomènes persistent.

(ii) La théorie permet seulement de calculer la probabilité pour qu'un événement donné se produise. Les vérifications expérimentales devront donc être fondées sur la répétition d'un grand nombre d'expériences identiques (dans l'expérience ci-dessus, on envoie successivement un grand nombre de photons,

2. Il convient de signaler que cette interprétation des phénomènes physiques, considérée généralement à l'heure actuelle comme "orthodoxe", est encore aujourd'hui contestée par certains physiciens.

tous produits de la même façon, pour reconstituer la figure d'interférence, matérialisation des probabilités calculées).

(*iii*) Nous parlons ici "d'état du photon" de manière à pouvoir développer dans le § B suivant une analogie entre $E(\mathbf{r}, t)$ et la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ qui caractérise l'état quantique d'une particule matérielle. Cette "analogie optique" est très fructueuse et permet notamment, comme nous le verrons au § D, de comprendre simplement et sans calculs diverses propriétés quantiques des particules matérielles. Cependant, elle ne doit pas être poussée trop loin et faire croire qu'il est, en toute rigueur, correct d'assimiler $E(\mathbf{r}, t)$ à l'état quantique d'un photon.

D'ailleurs, nous verrons que le fait que $\psi(\mathbf{r}, t)$ soit complexe est essentiel en mécanique quantique, alors que la notation complexe $E(\mathbf{r}, t)$ est employée en optique par pure commodité (seule sa partie réelle a un sens physique). La définition précise de l'état quantique (complexe) du rayonnement ne peut être donnée que dans le cadre de l'électrodynamique quantique qui est une théorie à la fois quantique et relativiste. Il ne peut être question d'aborder ici ces problèmes (nous en donnerons un aperçu dans le Complément $\mathrm{K_V}$, et nous étudierons la quantification du rayonnement dans le Chapitre XIX).

A-3. Le principe de décomposition spectrale

Munis des notions introduites au § A-2, nous allons maintenant discuter une autre expérience simple d'optique, en nous intéressant cette fois à la polarisation de la lumière. Cela nous permettra d'introduire les concepts fondamentaux concernant la mesure de grandeurs physiques.

L'expérience consiste à envoyer une onde lumineuse plane monochromatique et polarisée sur un analyseur A ; Oz désigne la direction de propagation de cette onde, $\mathbf{e}_p$ le vecteur unitaire qui décrit sa polarisation (*cf.* Fig. 2) ; l'analyseur A transmet les polarisations parallèles à Ox et absorbe les polarisations parallèles à Oy.

La description classique de cette expérience (description valable pour une intensité lumineuse suffisamment grande) est la suivante. L'onde plane polarisée est caractérisée par un champ électrique de la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \, \mathbf{e}_p \, \mathrm{e}^{i(kz-\omega t)} \tag{A-6}$$

où E_0 est une constante ; l'intensité lumineuse I est proportionnelle à $|E_0|^2$. Après passage à travers l'analyseur A, on obtient une onde plane polarisée suivant Ox :

$$\mathbf{E}'(\mathbf{r}, t) = E'_0 \, \mathbf{e}_x \, \mathrm{e}^{i(kz-\omega t)} \tag{A-7}$$

dont l'intensité I', proportionnelle à $|E'_0|^2$, est donnée par la *loi de Malus* :

$$I' = I \, \cos^2 \, \theta \tag{A-8}$$

[$\mathbf{e}_x$ est le vecteur unitaire de l'axe Ox, et on a posé $\theta = (\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_p)$].

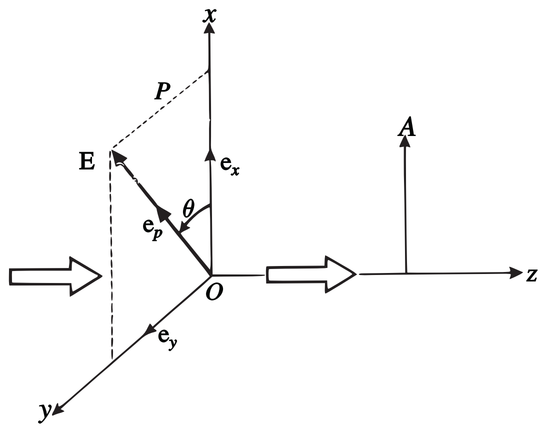


FIGURE *2 – Une expérience simple de mesure portant sur la polarisation d'une onde lumineuse. Un faisceau lumineux se propage dans la direction Oz, et traverse successivement le polariseur P et l'analyseur A ; θ est l'angle entre Ox et le champ électrique de l'onde transmise par P ; les vibrations transmises par A sont parallèles à Ox.*

Que va-t-il se passer au niveau quantique, c'est-à-dire lorsque I est suffisamment faible pour que les photons arrivent un à un sur l'analyseur ? (On place alors un détecteur de photons derrière cet analyseur.) Tout d'abord, on n'enregistrera jamais dans le détecteur une "fraction de photon" : ou bien le photon franchit l'analyseur, ou bien il y est entièrement absorbé. Ensuite (sauf cas particuliers que nous examinerons dans un instant), on ne peut pas prédire avec certitude si tel photon qui arrive va passer ou être absorbé ; on ne peut connaître que les probabilités correspondantes. Enfin, si l'on envoie l'un après l'autre un grand nombre N de photons, on va retrouver la loi classique, en ce sens qu'on en détectera pratiquement $N \cos^2 \theta$ après l'analyseur.

Nous retiendrons de cette description les idées suivantes :

(i) L'appareil de mesure (ici l'analyseur) ne peut donner que certains résultats privilégiés, que nous appellerons *résultats propres* [3]. Dans l'expérience ci-dessus, il n'y a que deux résultats possibles : ou le photon franchit l'analyseur, ou il est arrêté. On dit qu'il y a quantification du résultat de la mesure, par opposition au cas classique [*cf.* formule (A-8)] où l'intensité transmise I' peut varier de façon continue, suivant la valeur de θ, entre O et I.

(ii) A chacun des résultats propres correspond un *état propre*. Ici, les deux états propres sont caractérisés par :

$$\begin{aligned} & \mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x \\ \text{ou} \quad & \mathbf{e}_p = \mathbf{e}_y \end{aligned} \tag{A-9}$$

($\mathbf{e}_y$ est le vecteur unitaire de l'axe Oy). Si $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x$, on sait avec certitude que le photon va franchir l'analyseur ; si $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_y$, il va au contraire être sûrement arrêté. La correspondance entre résultats propres et états propres est donc la suivante : si

3. La raison de cette dénomination apparaîtra au Chapitre III.

le corpuscule se trouve, avant la mesure, dans un des états propres, le résultat de cette mesure est certain ; il ne peut être que le résultat propre associé.

(iii) Lorsque l'état avant la mesure est quelconque, on ne peut prédire que les probabilités d'obtenir les différents résultats propres. Pour trouver ces probabilités, on décompose l'état du corpuscule en une combinaison linéaire des divers états propres ; ici, pour $\mathbf{e}_p$ quelconque, on écrit :

$$\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x \cos\theta + \mathbf{e}_y \sin\theta \qquad \text{(A-10)}$$

La probabilité d'obtenir tel résultat propre est alors proportionnelle au carré du module du coefficient dont est affecté l'état propre correspondant (le facteur de proportionnalité est déterminé par la condition que la somme de toutes ces probabilités soit égale à 1). De (A-10), on déduit donc que chaque photon a une probabilité $\cos^2\theta$ de franchir l'analyseur, et $\sin^2\theta$ d'y être absorbé (on a bien : $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$) ; c'est effectivement ce qui a été indiqué plus haut. Cette règle est appelée en mécanique quantique *principe de décomposition spectrale*. Il faut remarquer que la décomposition à effectuer dépend du type d'appareil de mesure considéré, puisqu'il faut utiliser les états propres qui lui correspondent : dans la formule (A-10), le choix des axes Ox et Oy est fixé par l'analyseur.

(iv) Après passage de l'analyseur, la lumière est complètement polarisée suivant $\mathbf{e}_x$. Si donc on dispose, après le premier, un second analyseur A' de même axe, tous les photons qui ont franchi A franchiront aussi A'. D'après ce que nous venons de voir au point (ii), ceci signie que, après la traversée de A, l'état des photons est l'état propre caractérisé par $\mathbf{e}_x$. Il y a donc changement brusque de l'état des corpuscules : avant la mesure, cet état était défini par un vecteur $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ colinéaire à $\mathbf{e}_p$; après la mesure, on possède une information supplémentaire (le photon est passé) que l'on incorpore en décrivant l'état par un vecteur différent, colinéaire cette fois à $\mathbf{e}_x$. Ceci traduit le fait, déjà signalé au § A-2, que *la mesure perturbe le système microscopique* (ici le photon) *de façon fondamentale*.

Remarque :

La prédiction certaine du résultat lorsque $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x$ ou $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_y$ n'est qu'un cas particulier. En effet, la probabilité de l'un des événements possibles est alors égale à 1 ; mais, pour vérifier cette prédiction, on est obligé d'effectuer un grand nombre d'expériences : il faut s'assurer que *tous* les photons passent (ou sont arrêtés), puisque le fait qu'un photon particulier franchisse l'analyseur (ou soit absorbé) n'est pas caractéristique de $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x$ (ou $\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_y$).

B. Corpuscules matériels et ondes de matière

B-1. Les relations de Louis de Broglie

Parallèlement à la découverte des photons, l'étude des spectres d'émission et d'absorption des atomes mit en évidence un fait fondamental, que la physique classique ne permettait pas de comprendre : ces spectres sont constitués de *raies fines* ; autrement dit, un atome donné n'émet ou n'absorbe que des photons de fréquences (c'est-à-dire d'énergies) bien déterminées. Ce fait s'interprète très bien si

l'on admet que *l'énergie de l'atome est quantifiée*, c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs discrètes E_i ($i = 1, 2, ..., n, ...$) : l'émission ou l'absorption d'un photon s'accompagne alors d'un "saut" de l'énergie de l'atome d'une valeur permise E_i à une autre E_j, et la conservation de l'énergie implique que le photon ait une fréquence ν_{ij} telle que :

$$h\,\nu_{ij} = |E_i - E_j| \tag{B-1}$$

Seules des fréquences obéissant à (B-1) peuvent donc être émises ou absorbées par l'atome.

L'existence de tels niveaux d'énergie discrets fut confirmée indépendamment par l'expérience de Franck et Hertz. Bohr la traduisit en termes d'orbites électroniques privilégiées, et donna, avec Sommerfeld, une règle empirique permettant de calculer ces orbites dans le cas de l'atome d'hydrogène. Mais l'origine fondamentale de ces règles de quantification restait mystérieuse.

C'est alors (1923) que L. de Broglie émit l'hypothèse suivante : *les corpuscules matériels, tout comme les photons, peuvent avoir un aspect ondulatoire*. Il retrouva alors les règles de quantification de Bohr-Sommerfeld comme conséquence de cette hypothèse, les divers niveaux d'énergie permis apparaissant de façon analogue aux modes propres d'une corde vibrante ou d'une cavité résonnante. Les expériences de diffraction des électrons (Davisson et Germer, 1927) vinrent confirmer de façon éclatante l'existence d'un aspect ondulatoire de la matière, en montrant que *des figures d'interférence peuvent être obtenues avec des corpuscules matériels tels que des électrons*.

On associe donc, à un corpuscule matériel d'énergie E et d'impulsion $\mathbf{p}$, une onde dont la pulsation $\omega = 2\pi\nu$ et le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ sont donnés par les mêmes relations que pour les photons (*cf.* §A-1) :

$$\begin{cases} E = h\nu = \hbar\omega \\ \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \end{cases} \tag{B-2}$$

Autrement dit, la longueur d'onde correspondante est :

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} = \frac{h}{|\mathbf{p}|} \qquad \text{(relation de L. de Broglie)} \tag{B-3}$$

Remarque :

La très petite valeur de la constante de Planck h explique que le caractère ondulatoire de la matière soit très difficile à mettre en évidence à l'échelle macroscopique ; on trouvera dans le Complément A_I de ce chapitre une discussion des ordres de grandeur des longueurs d'onde de L. de Broglie associées à divers corpuscules matériels.

B-2. Fonction d'onde. Équation de Schrödinger

Suivant l'hypothèse de L. de Broglie, nous allons étendre à toutes les particules matérielles les notions introduites au §A dans le cas du photon. En reprenant chacune des conclusions de ce paragraphe, nous arrivons à la formulation suivante :

(i) Au concept classique de trajectoire, il faut substituer celui d'*état dépendant du temps t*. L'état quantique d'un corpuscule tel que l'électron [4] est caractérisé par une *fonction d'onde* $\psi(\mathbf{r}, t)$, qui contient toutes les informations qu'il est possible d'obtenir sur le corpuscule.

(ii) $\psi(\mathbf{r}, t)$ est interprétée comme une *amplitude de probabilité de présence*. Etant donné que les positions possibles de la particule forment un continuum, la probabilité pour que la particule soit trouvée, à l'instant t, dans un élément de volume $\mathrm{d}^3r = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$ situé au point $\mathbf{r}$ doit être proportionnelle à d^3r et donc infinitésimale : $\mathrm{d}\mathscr{P}(\mathbf{r}, t)$. On interprète alors $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ comme *la densité de probabilité* correspondante en posant :

$$\mathrm{d}\mathscr{P}(\mathbf{r}, t) = C\,|\psi(\mathbf{r}, t)|^2\,\mathrm{d}^3r \tag{B-4}$$

où C est une constante de normalisation [voir la remarque (i) à la fin de ce § B-2].

(iii) *Le principe de décomposition spectrale* s'applique à la mesure d'une grandeur physique quelconque $\mathscr{A}$:

– Le résultat trouvé appartient forcément à un ensemble de résultats propres $\{a\}$.

– A chaque valeur propre a est associé un état propre, c'est-à-dire une fonction propre $\psi_a(\mathbf{r})$. Cette fonction est telle que, si $\psi(\mathbf{r}, t_0) = \psi_a(\mathbf{r})$ (t_0 étant l'instant où est effectuée la mesure), la mesure donnera à coup sûr a.

– Lorsque $\psi(\mathbf{r}, t)$ est quelconque, la probabilité $\mathscr{P}_a$ de trouver, lors d'une mesure à l'instant t_0, la valeur propre a s'obtient en décomposant $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ sur les fonctions $\psi_a(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}, t_0) = \sum_a c_a\,\psi_a(\mathbf{r}) \tag{B-5}$$

Alors :

$$\mathscr{P}_a = \frac{|c_a|^2}{\displaystyle\sum_a |c_a|^2} \tag{B-6}$$

$\Big($la présence du dénominateur assure que la probabilité totale est égale à 1 : $\sum_a \mathscr{P}_a = 1\Big)$.

– Si la mesure donne effectivement a, la fonction d'onde du corpuscule immédiatement après la mesure est :

$$\psi'(\mathbf{r}, t_0) = \psi_a(\mathbf{r}) \tag{B-7}$$

(iv) Reste à écrire l'équation d'évolution à laquelle obéit la fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$. Il est possible de l'introduire de manière très naturelle à partir des relations de Planck et de L. de Broglie. Toutefois, il ne peut être question de démontrer cette équation fondamentale, appelée *équation de Schrödinger*, et nous allons simplement la poser ; nous discuterons ensuite quelques unes de ses conséquences (c'est la vérification expérimentale de ces conséquences qui prouvera sa validité). Nous reviendrons d'ailleurs de manière beaucoup plus détaillée sur cette équation au Chapitre III.

4. Nous ne tenons pas compte ici de l'existence du spin de l'électron (*cf.* Chap. IX).

Lorsque la particule (de masse m) subit l'action d'un potentiel[5] $V(\mathbf{r}, t)$, sa fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ obéit à l'équation de Schrödinger :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t)\, \psi(\mathbf{r}, t)} \tag{B-8}$$

où Δ est le laplacien $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$
On remarque immédiatement que cette équation est linéaire et homogène en ψ ; par conséquent, il existe pour les particules matérielles un principe de superposition qui, combiné avec l'interprétation de ψ comme amplitude de probabilité, donnera des effets de type ondulatoire. Notons d'autre part que l'équation différentielle (B-8) est du premier ordre par rapport au temps ; cette condition est nécessaire pour que l'état du corpuscule à un instant t_0, caractérisé par $\psi(\mathbf{r}, t_0)$, détermine son état ultérieur.

Il existe donc une profonde analogie entre matière et rayonnement : dans les deux cas, une description correcte des phénomènes nécessite l'introduction des concepts quantiques, et en particulier la notion de dualité onde-corpuscule.

Remarques :

(i) Pour un système constitué d'une seule particule, la probabilité totale pour trouver la particule n'importe où dans l'espace, à l'instant t, est égale à 1 :

$$\int \mathrm{d}\mathscr{P}(\mathbf{r}, t) = 1 \tag{B-9}$$

$\mathrm{d}\mathscr{P}(\mathbf{r}, t)$ étant donné par la formule (B-4), on en conclut que *la fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r}, t)$ doit être de carré sommable :*

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \, \mathrm{d}^3 r \quad \text{est finie} \tag{B-10}$$

La constante de normalisation C qui figure dans (B-4) est alors donnée par la relation :

$$\frac{1}{C} = \int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \, \mathrm{d}^3 r \tag{B-11}$$

(nous verrons plus loin que la forme de l'équation de Schrödinger entraîne que C est indépendante du temps). On utilise souvent des fonctions d'onde normalisées, c'est-à-dire telles que :

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \, \mathrm{d}^3 r = 1 \tag{B-12}$$

La constante C est alors égale à 1.

5. $V(\mathbf{r}, t)$ désigne ici une énergie potentielle. C'est par exemple le produit d'un potentiel électrique par la charge de la particule. Il est d'usage, en mécanique quantique, d'appeler $V(\mathbf{r}, t)$ un potentiel.

(*ii*) Notons la grande différence entre la notion d'état classique et la notion d'état quantique. L'état d'une particule classique est déterminé à l'instant t par la donnée de six paramètres caractérisant sa position et sa vitesse à l'instant t : x, y, z ; v_x, v_y, v_z. L'état d'une particule quantique est déterminé par une *infinité* de paramètres : les valeurs aux divers points de l'espace de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ qui lui est associée. A la notion classique de trajectoire, succession des divers états du corpuscule classique au cours du temps, doit être substituée la notion de propagation de l'onde associée à la particule. Reprenons par exemple l'expérience des franges d'Young décrite plus haut dans le cas des photons, mais qui est en principe également possible pour des particules matérielles comme des électrons ; lorsqu'on observe la figure d'interférence, se poser la question de savoir par quelle fente chaque corpuscule est passé n'a pas de sens, car l'onde qui lui est associée passe par les deux trous à la fois.

(*iii*) Il convient de remarquer que, à la différence des photons qui peuvent être émis ou absorbés au cours d'une expérience, les corpuscules matériels ne peuvent pas être créés ou détruits : lorsqu'un filament chauffé émet des électrons, ceux-ci préexistent dans le filament ; de même, un électron absorbé par un compteur ne disparaît pas, mais se retrouve dans un atome ou participe à un courant électrique. En réalité, la théorie de la relativité enseigne qu'il est possible de créer et d'annihiler des corpuscules matériels ; par exemple un photon d'énergie suffisante, passant près d'un atome, peut se matérialiser en une paire électron-positron ; inversement, le positron, rencontrant un électron, s'annihile avec lui en donnant des photons. Cependant, nous avons indiqué au début de ce chapitre que nous nous limiterions ici au domaine quantique non relativiste, et nous avons effectivement traité de façon dissymétrique le temps et les coordonnées d'espace. Dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste, les particules matérielles ne peuvent être ni créées ni annihilées. Cette loi de conservation, nous le verrons, joue même un rôle de premier plan ; la nécessité de l'abandonner est l'une des difficultés importantes que l'on rencontre lorsqu'on cherche à construire une mécanique quantique relativiste.

C. Description quantique d'une particule. Paquets d'ondes

Dans le paragraphe précédent, nous avons introduit les concepts de base qui sont nécessaires à la description quantique d'une particule. Nous allons dans ce paragraphe nous familiariser avec ces concepts, et en déduire quelques propriétés très importantes. Commençons par l'étude d'un cas particulier très simple, celui d'une particule libre.

C-1. Particule libre

Considérons une particule dont l'énergie potentielle est nulle (ou a une valeur constante) en tout point de l'espace. La particule n'est donc soumise à aucune force ; on dit qu'elle est libre.

Lorsque $V(\mathbf{r}, t) = 0$, l'équation de Schrödinger devient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\mathbf{r}, t) \tag{C-1}$$

Cette équation différentielle admet visiblement des solutions de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A\ \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}.\mathbf{r} - \omega t)} \tag{C-2}$$

(où A est une constante) à condition que $\mathbf{k}$ et ω soient liés par la relation :

$$\omega = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} \tag{C-3}$$

Remarquons que, d'après les relations de L. de Broglie [voir (B-2)], la condition (C-3) exprime que l'énergie E et l'impulsion $\mathbf{p}$ d'une particule libre vérifient l'égalité bien connue en mécanique classique :

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \tag{C-4}$$

Nous reviendrons plus loin (§ C-3) sur l'interprétation physique d'un état de la forme (C-2) ; nous voyons déjà que, comme

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |A|^2 \tag{C-5}$$

une onde plane de ce type représente une particule dont la probabilité de présence est uniforme dans tout l'espace (voir remarque ci-dessous).

Le principe de superposition indique que toute combinaison linéaire d'ondes planes vérifiant (C-3) sera aussi solution de l'équation (C-1). Une telle superposition peut s'écrire :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k})\, \mathrm{e}^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega(k)t]}\, \mathrm{d}^3k \tag{C-6}$$

(d^3k représente par définition l'élément de volume infinitésimal dans l'espace des $\mathbf{k}$: $\mathrm{d}k_x\, \mathrm{d}k_y\, \mathrm{d}k_z$) ; $g(\mathbf{k})$, qui peut être complexe, doit être suffisamment régulière pour que l'on puisse dériver sous le signe somme. On peut d'ailleurs démontrer que toute solution de carré sommable peut être écrite sous la forme (C-6).

Une fonction d'onde telle que (C-6), superposition d'ondes planes, est appelée un "paquet d'ondes" à trois dimensions. Pour simplifier, nous allons souvent être amenés à étudier le cas d'un paquet d'ondes à une dimension [6], obtenu par superposition d'ondes planes se propageant toutes parallèlement à Ox ; la fonction d'onde ne dépend alors plus que de x et t :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(k)\, \mathrm{e}^{i[kx - \omega(k)t]}\, \mathrm{d}k \tag{C-7}$$

6. Un modèle simple de paquet d'ondes à deux dimensions est présenté dans le Complément $\mathrm{E_I}$. On étudie quelques propriétés générales des paquets d'ondes à trois dimensions dans le Complément $\mathrm{F_I}$, où l'on montre également comment il est possible dans certains cas de passer d'un problème à trois dimensions à une série de problèmes à une dimension.

Dans le paragraphe suivant, nous allons nous intéresser à la forme du paquet d'ondes à un instant donné ; si nous choisissons cet instant comme origine des temps, la fonction d'onde s'écrit :

$$\psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g(k)\, \mathrm{e}^{ikx}\, \mathrm{d}k \tag{C-8}$$

On voit que $g(k)$ est simplement la transformée de Fourier (*cf.* Appendice I) de $\psi(x,0)$:

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(x,0)\, \mathrm{e}^{-ikx}\, \mathrm{d}x \tag{C-9}$$

Par suite, la validité de la formule (C-8) n'est pas limitée au cas de la particule libre : quel que soit le potentiel, on peut toujours écrire $\psi(x,0)$ sous cette forme. Les conséquences que nous allons en tirer aux §§ C-2 et C-3 ci-dessous sont donc parfaitement générales. Ce n'est qu'au § C-4 que nous reviendrons explicitement à la particule libre.

Remarque :

Une onde plane du type (C-2), dont le module est constant dans tout l'espace [*cf.* (C-5)] n'est pas de carré sommable ; en toute rigueur, elle ne peut donc représenter un état physique pour la particule (de même, en optique, une onde plane monochromatique n'est pas physiquement réalisable). Par contre, une superposition d'ondes planes, comme (C-7), peut parfaitement être de carré sommable.

C-2. Forme du paquet d'ondes à un instant donné

La forme du paquet d'ondes est donnée par la dépendance en x de $\psi(x,0)$ définie par l'égalité (C-8). Supposons que $|g(k)|$ ait l'allure représentée sur la Figure 3, c'est-à-dire présente un pic prononcé dont le maximum est situé en $k = k_0$ et dont la largeur (définie par exemple à mi-hauteur) a pour valeur Δk.

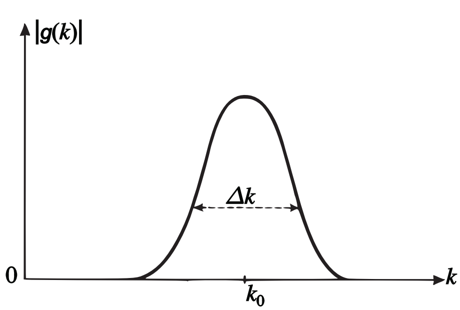


FIGURE *3 – Allure de la fonction $|g(k)|$, module de la transformée de Fourier de $\psi(x,0)$: on suppose que cette fonction présente un pic, de largeur Δk, centré en $k = k_0$.*

Commençons par chercher à comprendre qualitativement le comportement de $\psi(x,0)$ en étudiant un cas particulier très simple : $\psi(x,0)$, au lieu d'être la superposition d'une infinité d'ondes planes e^{ikx} comme dans la formule (C-8), est la somme de trois ondes planes seulement ; ces ondes planes ont pour vecteurs d'onde

k_0, $k_0 - \dfrac{\Delta k}{2}$, $k_0 + \dfrac{\Delta k}{2}$, et leurs amplitudes respectives sont proportionnelles à 1, 1/2 et 1/2. On a alors :

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{g(k_0)}{\sqrt{2\pi}}\left[\mathrm{e}^{ik_0x} + \frac{1}{2}\,\mathrm{e}^{i\left(k_0 - \frac{\Delta k}{2}\right)x} + \frac{1}{2}\,\mathrm{e}^{i\left(k_0 + \frac{\Delta k}{2}\right)x}\right] \\ &= \frac{g(k_0)}{\sqrt{2\pi}}\,\mathrm{e}^{ik_0x}\left[1 + \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x\right)\right] \end{aligned} \qquad \text{(C-10)}$$

On voit que $|\psi(x)|$ est maximal lorsque $x = 0$; ce résultat est dû au fait que, lorsque x prend cette valeur, les trois ondes sont en phase et interfèrent constructivement, comme le montre la Figure 4. Au fur et à mesure que l'on s'écarte de la valeur $x = 0$, les ondes se déphasent l'une par rapport à l'autre, et $|\psi(x)|$ décroît. L'interférence devient complètement destructive lorsque le déphasage entre e^{ik_0x} et $\mathrm{e}^{i(k_0 \mp \Delta k/2)x}$ est égal à $\pm\,\pi$: $\psi(x)$ s'annule lorsque $x = \pm\,\Delta x/2$, Δx étant donné par :

$$\Delta x\ \Delta k = 4\pi \qquad \text{(C-11)}$$

Cette formule indique que la largeur Δx de la fonction $|\psi(x)|$ (distance entre deux zéros de $|\psi(x)|$) est d'autant plus grande que la largeur Δk de la fonction $|g(k)|$ est plus petite.

Remarque :

La relation (C-10) montre que $|\psi(x)|$ est périodique en x, et présente donc une série de maximums et minimums. Ceci provient du fait que $\psi(x)$ est la superposition d'un nombre fini d'ondes (ici trois) ; pour une superposition continue d'une infinité d'ondes, comme dans la formule (C-8), un tel phénomène ne se produit pas, et $|\psi(x,0)|$ peut n'avoir qu'un seul maximum.

Revenons maintenant au paquet d'ondes général de la formule (C-8) ; sa forme résulte aussi d'un phénomène d'interférences : $|\psi(x,0)|$ est maximal lorsque les différentes ondes planes interfèrent de manière constructive.

Soit en effet $\alpha(k)$ l'argument de la fonction $g(k)$:

$$g(k) = |g(k)|\,\mathrm{e}^{i\alpha(k)} \qquad \text{(C-12)}$$

Supposons que la fonction $\alpha(k)$ varie de façon suffisamment régulière dans l'intervalle $\left[k_0 - \dfrac{\Delta k}{2},\ k_0 + \dfrac{\Delta k}{2}\right]$ où $|g(k)|$ est appréciable ; on peut alors, lorsque Δk est suffisamment petit, développer $\alpha(k)$ au voisinage de $k = k_0$:

$$\alpha(k) \simeq \alpha\left(k_0\right) + \left(k - k_0\right)\left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} \qquad \text{(C-13)}$$

ce qui permet de réécrire (C-8) sous la forme :

$$\psi(x,0) \simeq \frac{\mathrm{e}^{i[k_0x + \alpha(k_0)]}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} |g(k)|\,\mathrm{e}^{i(k-k_0)(x-x_0)}\,\mathrm{d}k \qquad \text{(C-14)}$$

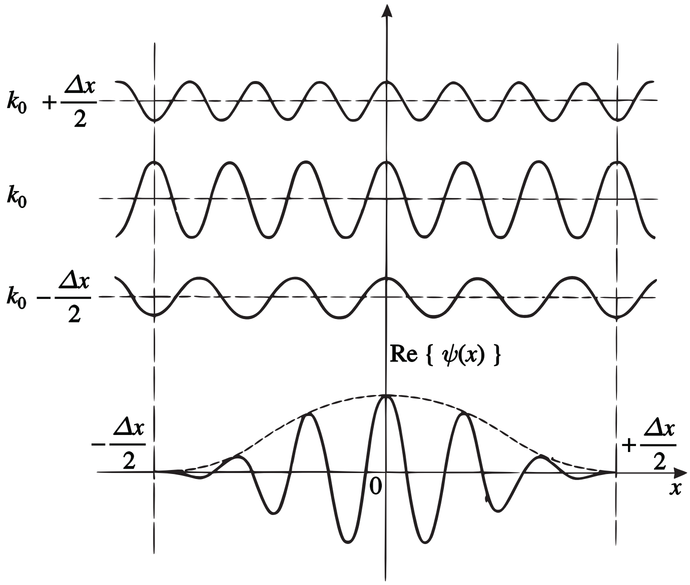


FIGURE *4* – *Parties réelles des trois ondes dont la somme donne la fonction $\psi(x)$ écrite en C-10. En $x = 0$, les trois ondes sont en phase, de sorte qu'elles interfèrent constructivement ; lorsqu'on s'écarte de $x = 0$, elles se déphasent les unes par rapport aux autres et interfèrent destructivement pour $x = \pm\Delta x/2$.*
Sur la partie inférieure de la figure, on a représenté Re$\{\psi(x)\}$. La courbe en traits tiretés correspond à la fonction $\left[1 + \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x\right)\right]$ qui, d'après C-10, donne $|\psi(x)|$ (c'est-à-dire la forme du paquet d'ondes).

avec :

$$x_0 = -\left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} \tag{C-15}$$

La forme (C-14) est commode pour étudier les variations de $|\psi(x,0)|$ en fonction de x : lorsque $|x - x_0|$ est grand, la fonction de k à intégrer oscille un très grand nombre de fois dans l'intervalle Δk ; on voit alors (*cf.* Fig. 5-a, où l'on a représenté par exemple la partie réelle de cette fonction) que les contributions des oscillations successives s'annulent entre elles et que l'intégrale sur k prend une valeur négligeable. En d'autres termes, lorsque x est fixé à une valeur éloignée de x_0, les phases des diverses ondes qui composent $\psi(x,0)$ varient très rapidement dans le domaine Δk, et ces ondes se détruisent par interférence. Par contre, si $x \simeq x_0$, la fonction à intégrer sur k n'oscille pratiquement plus (*cf.* Fig. 5-b), et $|\psi(x,0)|$ est maximal.

La position $x_M(0)$ du centre du paquet d'ondes est donc :

$$x_M(0) = x_0 = -\left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} \tag{C-16}$$

En pratique, le résultat (C-16) peut être retrouvé par un raisonnement très simple. Une intégrale comme celle qui apparaît dans (C-8) sera maximale (en mo-

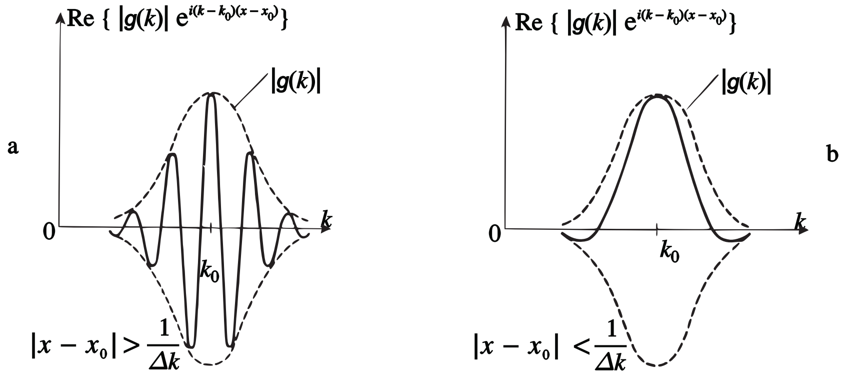


FIGURE 5 – *Variations avec k de la fonction à intégrer sur k pour obtenir $\psi(x, 0)$. Sur la figure (a), on a fixé x à une valeur telle que $|x - x_0| > 1/\Delta k$, et la fonction à intégrer oscille plusieurs fois dans l'intervalle Δk. Sur la figure (b), x est fixé de façon que $|x - x_0| < 1/\Delta k$, et la fonction à intégrer n'oscille pratiquement plus, de sorte que son intégrale prend une valeur importante ; par suite, le centre du paquet d'ondes [point où $|\psi(x, 0)|$ est maximal] est situé en $x = x_0$.*

dule) lorsque les ondes d'amplitude la plus grande, c'est-à-dire celles qui correspondent à k voisin de k_0, interfèreront de manière constructive. Ceci se produit lorsque la phase de ces ondes, qui dépend de k, ne varie pratiquement pas autour de $k = k_0$. Pour obtenir le centre du paquet d'ondes, on écrit donc (*condition de phase stationnaire*)

que la dérivée par rapport à k de la phase s'annule en $k = k_0$. Dans le cas particulier qui nous occupe, la phase de l'onde correspondant à k est $kx + \alpha(k)$, et $x_M(0)$ est la valeur de x qui annule la dérivée $x + \mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}k$ prise pour $k = k_0$.

Lorsque x s'écarte de la valeur x_0, $|\psi(x, 0)|$ décroît ; cette décroissance devient appréciable si $\mathrm{e}^{i(k-k_0)(x-x_0)}$ oscille à peu près une fois lorsque k parcourt le domaine Δk, c'est-à-dire lorsque :

$$\Delta k \cdot (x - x_0) \simeq 1 \tag{C-17}$$

Si Δx est la largeur approximative du paquet d'ondes, on a donc :

$$\Delta k \cdot \Delta x \gtrsim 1 \tag{C-18}$$

Nous retrouvons ainsi une relation classique entre les largeurs de deux fonctions transformées de Fourier l'une de l'autre. Le fait important est que le produit $\Delta x \cdot \Delta k$ est borné inférieurement ; la valeur exacte de cette borne dépend bien sûr de la définition précise des largeurs Δx et Δk.

Un paquet d'ondes tel que (C-7) représente donc l'état d'une particule dont la probabilité de présence, à l'instant $t = 0$, est pratiquement nulle en dehors d'un intervalle de largeur approximative Δx centré sur la valeur x_0.

Remarque :

Le raisonnement précédent pourrait faire croire que le produit $\Delta x \cdot \Delta k$ est toujours de l'ordre de 1 [*cf.* (C-17)]. Insistons sur le fait qu'il s'agit là d'une limite inférieure : s'il est impossible de construire des paquets d'ondes où le produit $\Delta x \cdot \Delta k$ soit négligeable devant 1, il est parfaitement possible d'en construire pour lesquels ce produit est aussi grand qu'on le désire [voir par exemple le Complément G_{I}, notamment la remarque (*ii*) du § 3-c]. C'est pourquoi (C-18) est écrit sous forme d'une inégalité.

C-3. Relation de Heisenberg

L'inégalité (C-18) a, en mécanique quantique, des conséquences physiques extrêmement importantes ; nous nous proposons de les discuter maintenant (nous restons pour simplifier dans le cadre d'un modèle à une dimension).

Nous avons vu qu'une onde plane $\mathrm{e}^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$ correspond à une densité de probabilité constante sur l'axe Ox, quel que soit t ; on peut exprimer grossièrement ce résultat en disant que la valeur de Δx correspondante est infinie. Par contre, il y intervient une seule pulsation ω_0 et un seul vecteur d'onde k_0 ; d'après les relations de L. de Broglie, cela signifie que l'énergie et l'impulsion de la particule sont bien déterminées : $E = \hbar\omega_0$ et $p = \hbar k_0$. Une telle onde plane peut d'ailleurs être considérée comme un cas particulier de (C-7), pour lequel $g(k)$ est une “fonction delta” (Appendice II) :

$$g(k) = \delta(k - k_0) \tag{C-19}$$

La valeur correspondante de Δk est alors nulle.

Mais on peut aussi interpréter cette propriété de la façon suivante, dans le cadre du principe de décomposition spectrale (*cf.* §§ A-3 et B-1). Dire qu'une particule, décrite à $t = 0$ par la fonction d'onde $\psi(x, 0) = A\,\mathrm{e}^{ikx}$, possède une impulsion bien déterminée, c'est dire qu'une mesure de l'impulsion à cet instant donnera $p = \hbar k$ à coup sûr. On en déduit que e^{ikx} *caractérise l'état propre correspondant à* $p = \hbar k$. Comme, d'autre part, il existe une onde plane pour toute valeur réelle de k, les valeurs propres que l'on peut attendre a priori dans une mesure de l'impulsion sur un état quelconque sont toutes les valeurs réelles (dans ce cas, il n'y a pas quantification des résultats possibles : comme en mécanique classique, toutes les valeurs de l'impulsion sont permises).

Considérons alors la formule (C-8). Elle fait apparaître $\psi(x, 0)$ comme une superposition linéaire des fonctions propres de l'impulsion, dans laquelle le coefficient de e^{ikx} est $g(k)$. On est donc amené à interpréter $|g(k)|^2$ (à un facteur constant près) comme la probabilité de trouver $p = \hbar k$ si l'on mesure à $t = 0$ l'impulsion d'une particule dont l'état est décrit par $\psi(x, t)$. En réalité, les valeurs possibles pour p comme pour x forment un ensemble continu, et $|g(k)|^2$ est proportionnel à une *densité de probabilité* : la probabilité $\overline{\mathrm{d}\mathscr{P}}(k)$ d'obtenir une valeur comprise entre $\hbar k$ et $\hbar(k + \mathrm{d}k)$ est, à un facteur près, $|g(k)|^2\,\mathrm{d}k$. Plus précisément, si l'on réécrit la formule (C-8) sous la forme :

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \overline{\psi}(p)\,\mathrm{e}^{ipx/\hbar}\,\mathrm{d}p \tag{C-20}$$

on sait que $\overline{\psi}(p)$ et $\psi(x,0)$ vérifient l'égalité de Bessel-Parseval (Appendice I) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,0)|^2 \,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} |\overline{\psi}(p)|^2 \,\mathrm{d}p \tag{C-21}$$

Si la valeur commune de ces intégrales est C, $\mathrm{d}\mathscr{P}(x) = \frac{1}{C}|\psi(x,0)|^2 \,\mathrm{d}x$ est la probabilité pour que la particule soit trouvée, à $t = 0$, entre x et $x + \mathrm{d}x$; de même :

$$\overline{\mathrm{d}\mathscr{P}}(p) = \frac{1}{C}|\overline{\psi}(p)|^2 \,\mathrm{d}p \tag{C-22}$$

est la probabilité pour que la mesure de l'impulsion donne un résulat compris entre p et $p + \mathrm{d}p$ [l'égalité (C-21) assure alors que la probabilité totale pour trouver une valeur quelconque est bien égale à 1].

Revenons maintenant à l'inégalité (C-18). On peut l'écrire :

$$\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar \tag{C-23}$$

($\Delta p = \hbar \Delta k$ est la largeur de la courbe représentative de $|\overline{\psi}(p)|$). Considérons une particule dont l'état est défini par le paquet d'ondes (C-20) ; nous savons que sa probabibité de présence, à $t = 0$, est appréciable seulement dans une région de largeur Δx autour de x_0 : sa position est connue avec une incertitude Δx. Si l'on mesure l'impulsion de cette particule au même instant, on peut trouver une valeur comprise entre $p_0 + \frac{\Delta p}{2}$ et $p_0 - \frac{\Delta p}{2}$, puisque $|\overline{\psi}(p)|^2$ est pratiquement nul en dehors de cet intervalle : l'incertitude sur l'impulsion est donc Δp. L'interprétation de la relation (C-23) est alors la suivante : il est impossible de définir à un instant donné à la fois la position de la particule et son impulsion avec une précision arbitraire ; lorsque la limite inférieure imposée par (C-23) est atteinte, augmenter la précision sur la position (faire décroître Δx) implique que la précision sur l'impulsion diminue (Δp croît), et vice-versa. Cette relation est appelée *relation de Heisenberg* ou, souvent et pour des raisons historiques, *relation d'incertitude*.

On ne connaît rien de tel en mécanique classique. La limitation exprimée par (C-23) provient du fait que h n'est pas nul ; c'est la très petite valeur de h à l'échelle macroscopique qui rend cette limitation totalement négligeable en mécanique classique (un exemple est traité en détail dans le Complément B_I).

Remarque :

L'inégalité (C-18) dont nous sommes partis n'a rien, en elle-même, de typiquement quantique. Elle ne fait qu'exprimer une propriété générale des transformées de Fourier, dont il existe de nombreuses applications en physique classique : il est par exemple bien connu en radio-électricité qu'il n'existe pas de train d'ondes électromagnétiques dont on puisse définir au même instant la position et la longueur d'onde avec une précision infinie. Ce qui est quantique, c'est d'associer une onde à une particule matérielle, et d'imposer à la longueur d'onde et à l'impulsion de satisfaire la relation de L. de Broglie.

C-4. Evolution dans le temps d'un paquet d'ondes libre

Jusqu'ici, nous ne nous sommes intéressés qu'à la forme d'un paquet d'ondes à un instant donné ; dans ce paragraphe, nous allons étudier son évolution dans

le temps. Revenons donc au cas d'une particule libre dont l'état est décrit par le paquet d'ondes à une dimension (C-7).

Une onde plane particulère $e^{i(kx-\omega t)}$ se propage sur l'axe Ox avec la vitesse :

$$V_\varphi(k) = \frac{\omega}{k} \tag{C-24}$$

puisqu'elle n'est fonction de x et de t que par l'intermédiaire de $\left(x - \frac{\omega}{k}\,t\right)$; $V_\varphi(k)$ est appelée *vitesse de phase* de l'onde plane.

On sait que dans le cas d'une onde électromagnétique se propageant dans le vide, V_φ est indépendante de k et égale à la vitesse de la lumière c. Toutes les ondes qui composent un paquet d'ondes se déplacent à la même vitesse, de sorte que l'ensemble du paquet se déplace lui aussi, sans se déformer, à la vitesse c. Par contre, on sait aussi qu'il n'en est pas de même dans un milieu dispersif, où la vitesse de phase est donnée par :

$$V_\varphi(k) = \frac{c}{n(k)} \tag{C-25}$$

$n(k)$ étant l'indice du milieu, qui varie avec la longueur d'onde.

Le cas qui nous occupe ici correspond à un milieu dispersif, puisque la vitesse de phase vaut [*cf.* équation (C-3)] :

$$V_\varphi(k) = \frac{\hbar k}{2m} \tag{C-26}$$

Nous allons voir que, lorsque les différentes ondes ont ainsi des vitesses de phase inégales, la vitesse du maximum x_M du paquet d'ondes n'est pas la vitesse de phase moyenne $\frac{\omega_0}{k_0} = \frac{\hbar k_0}{2m}$, contrairement à ce qu'on pourrait attendre.

Comme plus haut, nous allons commencer par essayer de comprendre qualitativement ce qui se passe, avant de prendre un point de vue plus général. Reprenons donc la superposition des trois ondes considérée au §C-2. Lorsque t est quelconque, $\psi(x,t)$ est donné par :

$$\begin{aligned}\psi(x,t) &= \frac{g(k_0)}{\sqrt{2\pi}}\left\{e^{i[k_0x-\omega_0t]} + \frac{1}{2}\,e^{i\left[\left(k_0-\frac{\Delta k}{2}\right)x-\left(\omega_0-\frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right]}\right.\\ &\qquad\qquad\left. + \frac{1}{2}\,e^{i\left[\left(k_0+\frac{\Delta k}{2}\right)x-\left(\omega_0+\frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right]}\right\}\\ &= \frac{g(k_0)}{\sqrt{2\pi}}\,e^{i[k_0x-\omega_0t]}\left[1+\cos\left(\frac{\Delta k}{2}\,x - \frac{\Delta\omega}{2}\,t\right)\right]\end{aligned} \tag{C-27}$$

On voit alors que le maximum de $|\psi(x,t)|$, qui se trouvait en $x = 0$ au temps $t = 0$, est maintenant au point :

$$x_M(t) = \frac{\Delta\omega}{\Delta k}\,t \tag{C-28}$$

et non au point $x = \frac{\omega_0}{k_0}\,t$. L'origine physique de ce résultat apparaît sur la Figure 6.

La partie *a*) de cette figure représente la position à l'instant $t = 0$ de trois maximums adjacents (1), (2), (3) pour chacune des parties réelles des trois ondes ;

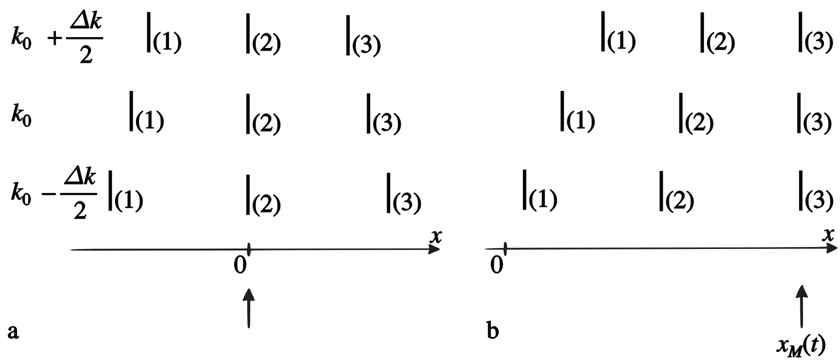


FIGURE 6 – *Positions des maximums des trois ondes de la Figure 4 à l'instant $t = 0$ (fig. a) et à un instant ultérieur (fig. b). A l'instant $t = 0$, ce sont les maximums (2), situés en $x = 0$, qui interfèrent constructivement : la position du centre du paquet d'ondes est $x_M(0) = 0$. A l'instant t, les trois ondes ont progressé avec des vitesses de phase V_φ différentes ; ce sont les maximums (3) qui interfèrent constructivement, et le centre du paquet d'ondes est situé en $x = x_M(t)$. On voit donc que la vitesse du centre du paquet d'ondes (vitesse de groupe) est différente des vitesses de phase des trois ondes.*

les maximums repérés par l'indice (2) coïncidant en $x = 0$, il y a interférence constructive en ce point, qui correspond donc à la position du maximum de $|\psi(x, 0)|$. Comme la vitesse de phase croît avec k [formule (C-26)], le maximum (3) de l'onde $\left(k_0 + \dfrac{\Delta k}{2}\right)$ va peu à peu rattraper celui de l'onde (k_0), qui lui-même rattrape celui de l'onde $\left(k_0 - \dfrac{\Delta k}{2}\right)$. Au bout d'un certain temps, on aura donc la situation schématisée par la Figure 6-b : ce seront les maximums (3) qui coïncideront et donneront donc la position du maximum $x_M(t)$ de $|\psi(x, t)|$. On voit clairement sur la figure que $x_M(t)$ n'est pas égal à $\dfrac{\omega_0}{k_0}\, t$, et un calcul simple permet d'obtenir la formule (C-28).

Le déplacement du centre du paquet d'ondes (C-7) peut être trouvé de manière analogue, en appliquant la méthode de la "phase stationnaire". On remarque en effet sur la forme (C-7) du paquet d'ondes libres que, pour passer de $\psi(x, 0)$ à $\psi(x, t)$, il suffit de changer $g(k)$ en $g(k)\,\mathrm{e}^{-i\omega(k)t}$; le raisonnement du § C-2 reste donc valable, à condition de remplacer l'argument $\alpha(k)$ de $g(k)$ par :

$$\alpha(k) - \omega(k)t \tag{C-29}$$

La condition (C-16) donne alors :

$$x_M(t) = \left[\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} t \;-\; \left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} \tag{C-30}$$

Nous retrouvons donc le résultat (C-28) : la vitesse du maximum du paquet

d'ondes est :

$$V_G(k_0) = \left[\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} \tag{C-31}$$

On appelle $V_G(k_0)$ *la vitesse de groupe* du paquet d'ondes. Avec la loi de dispersion donnée en (C-3), on obtient :

$$V_G(k_0) = \frac{\hbar k_0}{m} = 2V_\varphi(k_0) \tag{C-32}$$

Ce résultat est important, car il permet de retrouver la description classique de la particule libre, dans les cas où cette description est valable. En effet, lorsqu'on a affaire à un corpuscule macroscopique (et l'exemple du grain de poussière traité dans le Complément $\mathrm{B_I}$ montre combien il peut être petit), la relation de Heisenberg n'introduit pas de limitation observable sur la précision avec laquelle sont connues sa position et son impulsion. Cela signifie qu'on pourra construire, pour décrire quantiquement un tel corpuscule, un paquet d'ondes dont les largeurs caractéristiques Δx et Δp seront inappréciables ; on parlera donc en termes classiques de la position $x_M(t)$ et de l'impulsion p_0 du corpuscule. Mais alors sa vitesse doit être $v = \dfrac{p_0}{m}$. C'est bien ce qu'indique la formule (C-32) obtenue dans la description quantique : dans le cas où Δx et Δp peuvent tous deux être rendus négligeables, le maximum du paquet d'ondes se déplace comme une particule obéissant aux lois de la mécanique classique.

Remarque :

Nous avons mis ici l'accent sur les déplacements du centre du paquet d'ondes libre ; on peut également étudier la manière dont sa forme évolue au cours du temps. On montre alors facilement que, si la largeur Δp est une constante du mouvement, Δx varie au cours du temps et, pour des temps suffisament longs, croît indéfiniment (élalement du paquet d'ondes). La discussion de ce phénomène est donnée dans le Complément $\mathrm{G_I}$, où l'on traite le cas particulier d'un paquet d'ondes gaussien.

D. Particule dans un potentiel scalaire indépendant du temps

Nous avons vu, au § C, comment la description quantique d'une particule se réduit à la description classique lorsque la constante de Planck h peut être considérée comme négligeable. Dans l'approximation classique, le caractère ondulatoire ne se manifeste pas parce que la longueur d'onde $\lambda = \dfrac{h}{p}$ associée à la particule est très petite devant les longueurs caractéristiques de son mouvement. Cette situation est analogue à celle que l'on rencontre en optique : l'optique géométrique, qui ignore les propriétés ondulatoires de la lumière, constitue une bonne approximation lorsque la longueur d'onde correspondante peut être négligée devant les longueurs auxquelles on s'intéresse. La mécanique classique joue donc, vis-à-vis de la mécanique quantique, le même rôle que l'optique géométrique vis-à-vis de l'optique ondulatoire.

Nous allons nous intéresser, dans ce paragraphe, à une particule plongée dans un potentiel indépendant du temps. Ce que nous venons de dire implique que des effets typiquement quantiques (c'est-à-dire d'origine ondulatoire), doivent se produire

lorsque le potentiel varie de façon appréciable sur des distances plus courtes que la longueur d'onde : celle-ci ne peut alors pas être négligée. C'est pourquoi nous allons étudier le comportement d'une particule quantique placée dans différents "potentiels carrés", c'est-à-dire des potentiels dont les variations se font par "marche d'escalier" comme le montre la Figure 7-a. Un tel potentiel, qui est discontinu, varie bien sûr de manière notable sur des intervalles de l'ordre de la longueur d'onde, si petite soit elle : les effets quantiques doivent donc toujours apparaître. Avant de passer à cette étude, nous allons discuter quelques propriétés importantes que satisfait l'équation de Schrödinger quand le potentiel ne dépend pas du temps.

D-1. Séparation des variables. Etats stationnaires

La fonction d'onde d'une particule dont l'énergie potentielle $V(\mathbf{r})$ ne dépend pas du temps doit vérifier l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\psi(\mathbf{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta\psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r},t) \tag{D-1}$$

D-1-a. Recherche des états stationnaires

Cherchons s'il existe des solutions de cette équation de la forme :

$$\psi(\mathbf{r},t) = \varphi(\mathbf{r})\,\chi(t) \tag{D-2}$$

En reportant (D-2) dans (D-1), il vient :

$$i\hbar\,\varphi(\mathbf{r})\frac{\mathrm{d}\chi(t)}{\mathrm{d}t} = \chi(t)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta\varphi(\mathbf{r})\right] + \chi(t)\,V(\mathbf{r})\,\varphi(\mathbf{r}) \tag{D-3}$$

Si nous divisons de part et d'autre par le produit $\varphi(\mathbf{r})\,\chi(t)$, nous obtenons :

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)}\,\frac{\mathrm{d}\chi(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\varphi(\mathbf{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta\varphi(\mathbf{r})\right] + V(\mathbf{r}) \tag{D-4}$$

Cette équation indique l'égalité entre une fonction de t seul (membre de gauche) et une fonction de $\mathbf{r}$ seul (membre de droite). L'égalité n'est possible que si chacune de ces fonctions est en fait une constante que nous poserons égale à $\hbar\omega$, où ω a les dimensions d'une pulsation.

Écrivons que le membre de gauche est égal à $\hbar\omega$; nous obtenons pour $\chi(t)$ une équation différentielle qui s'intègre facilement et qui donne :

$$\chi(t) = A\,\mathrm{e}^{-i\omega t} \tag{D-5}$$

De même, $\varphi(\mathbf{r})$ doit vérifier l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta\varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\,\varphi(\mathbf{r}) = \hbar\omega\,\varphi(\mathbf{r}) \tag{D-6}$$

Si nous posons $A = 1$ dans l'équation (D-5) [ce qui est possible en incorporant par exemple la constante A dans $\varphi(\mathbf{r})$], nous aboutissons au résultat suivant : la fonction

$$\psi(\mathbf{r},t) = \varphi(\mathbf{r})\,\mathrm{e}^{-i\omega t} \tag{D-7}$$

est solution de l'équation de Schrödinger, à condition que $\varphi(\mathbf{r})$ soit solution de (D-6). On dit qu'on a séparé les variables de temps et d'espace.

Une fonction d'onde de la forme (D-7) est appelée *solution stationnaire de l'équation de Schrödinger* : elle conduit à une densité de probabilité $|\psi(\mathbf{r},t)|^2 = |\varphi(\mathbf{r})|^2$ indépendante du temps. Dans une fonction stationnaire apparaît une seule pulsation ω ; d'après les relations de Planck-Einstein, *un état stationnaire est un état d'énergie bien définie* $E = \hbar\omega$ (état propre de l'énergie). En mécanique classique, lorsque l'énergie potentielle est indépendante du temps, l'énergie totale est une constante du mouvement ; en mécanique quantique, il existe des états d'énergie bien déterminée.

L'équation (D-6) peut donc s'écrire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta + V(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}) = E\,\varphi(\mathbf{r}) \tag{D-8}$$

ou encore :

$$\boxed{H\,\varphi(\mathbf{r}) = E\,\varphi(\mathbf{r})} \tag{D-9}$$

H étant l'opérateur différentiel :

$$\boxed{H = -\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta + V(\mathbf{r})} \tag{D-10}$$

H est un opérateur linéaire car, si λ_1 et λ_2 sont des constantes, on a :

$$H\left[\lambda_1\varphi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2\,\varphi_2(\mathbf{r})\right] = \lambda_1 H\varphi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2 H\varphi_2(\mathbf{r}) \tag{D-11}$$

L'équation (D-9) est donc *l'équation aux valeurs propres* de l'opérateur linéaire H : l'application de H sur la "fonction propre" $\varphi(\mathbf{r})$ redonne cette même fonction, multipliée par la "valeur propre" correspondante E. *Les énergies possibles sont donc les valeurs propres de l'opérateur* H. Nous verrons plus bas que l'équation (D-9) n'admet de solution $\varphi(\mathbf{r})$ de carré sommable que pour certaines valeurs de E (*cf.* § D-2-c et le §2-c du Complément $\mathrm{H_I}$) : c'est l'origine de la *quantification de l'énergie*.

Remarque :

L'équation (D-8) [ou (D-9)] est quelquefois appelée "équation de Schrödinger indépendante du temps", par opposition à la véritable "équation de Schrödinger dépendante du temps" (D-1). Insistons bien sur leur différence essentielle : l'équation (D-1) est une équation générale qui donne l'évolution de la fonction d'onde, quel que soit l'état de la particule ; par contre, l'équation aux valeurs propres (D-9) permet de rechercher, parmi tous les états possibles de la particule, ceux qui sont stationnaires.

D-1-b. Superposition d'états stationnaires

Afin de distinguer entre elles les diverses valeurs possibles de l'énergie E et les fonctions propres $\varphi(\mathbf{r})$ correspondantes, nous les affectons d'un indice n ; on a donc :

$$H\,\varphi_n(\mathbf{r}) = E_n\,\varphi_n(\mathbf{r}) \tag{D-12}$$

et les états stationnaires de la particule ont pour fonctions d'onde :

$$\psi_n(\mathbf{r},t) = \varphi_n(\mathbf{r})\,\mathrm{e}^{-iE_nt/\hbar} \tag{D-13}$$

$\psi_n(\mathbf{r},t)$ est solution de l'équation de Schrödinger (D-1) ; comme cette équation est linéaire, elle admet toute une série d'autres solutions de la forme :

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_n c_n \varphi_n\left(\mathbf{r}\right) \mathrm{e}^{-iE_nt/\hbar} \tag{D-14}$$

où les coefficients c_n sont des constantes complexes quelconques. On a en particulier :

$$\psi(\mathbf{r},0) = \sum_n c_n\,\varphi_n(\mathbf{r}) \tag{D-15}$$

Inversement, supposons que nous connaissions $\psi(\mathbf{r},0)$, c'est-à-dire l'état de la particule à l'origine des temps. Nous verrons plus loin que, quelle que soit la fonction $\psi(\mathbf{r},0)$, on peut toujours la décomposer sur les fonctions propres de H, comme de (D-15) ; les coefficients c_n sont déterminés par $\psi(\mathbf{r},0)$. La solution correspondante $\psi(\mathbf{r},t)$ de l'équation de Schrödinger est alors donnée par (D-14) : il suffit pour l'obtenir de multiplier chaque terme de (D-15) par le facteur $\mathrm{e}^{-iE_nt/\hbar}$, où E_n est la valeur propre associée à $\varphi_n(\mathbf{r})$. Insistons sur le fait que ces facteurs de phase diffèrent d'un terme à l'autre ; c'est uniquement dans le cas des états stationnaires que la dépendance en t fait intervenir une seule exponentielle [formule (D-13)].

D-2. Potentiels "carrés" à une dimension. Étude qualitative

Nous avons indiqué au début de ce § D que, pour mettre en évidence des effets quantiques, nous allions considérer des potentiels variant notablement sur de faibles distances. Nous nous limitons ici à une étude qualitative, de façon à concentrer notre attention sur les idées physiques simples ; une étude plus détaillée est donnée dans les compléments de ce chapitre (Complément $\mathrm{H_I}$). Afin de simplifier le problème, nous allons nous intéresser à un modèle à une dimension, dans lequel l'énergie potentielle ne dépend que de x (la justification d'un tel modèle est donnée dans le Complément $\mathrm{F_I}$).

D-2-a. Signification physique d'un potentiel carré

Nous considérons donc, dans un problème à une dimension, un potentiel du type de celui qui est représenté sur la Figure 7-a : l'axe Ox est divisé en un certain nombre de régions, où le potentiel est constant ; par contre, le potentiel présente un saut brusque (discontinuité) à la limite entre deux régions adjacentes. En réalité, une telle fonction ne peut pas véritablement représenter un potentiel physique, qui doit être continu ; nous l'utiliserons pour schématiser une énergie potentielle $V(x)$ qui aurait en fait l'allure indiquée sur la Figure 7-b : il n'y a pas de discontinuité, et $V(x)$ varie très rapidement au voisinage de certaines valeurs de x. Lorsque les intervalles sur lesquels se fait cette variation sont très petits devant toutes les longueurs intervenant dans le problème (en particulier la longueur d'onde associée à la particule), on peut remplacer le véritable potentiel par le potentiel carré de la Figure 7-a. Il s'agit là d'une approximation qui cesserait par exemple d'être valable pour une particule d'énergie très grande, dont la longueur d'onde serait très courte.

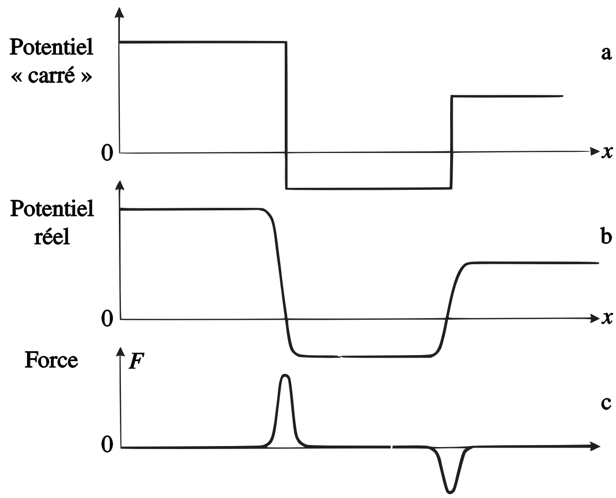


FIGURE 7 – *Potentiel carré (fig. a) schématisant un potentiel réel (fig. b) pour lequel la force a l'allure indiquée sur la figure c.*

Les prédictions de la mécanique classique sur le comportement d'une particule dans un potentiel comme celui de la Figure 7 sont faciles à déterminer. Il suffit par exemple d'imaginer que $V(x)$ est l'énergie potentielle de pesanteur ; la Figure 7-b représente alors le profil réel du terrain sur lequel se déplace la particule : les discontinuités correspondent en fait à des côtes abruptes, séparées par des plateaux horizontaux. Remarquons que, si l'on se fixe l'énergie totale E de la particule, les domaines de l'axe Ox où $V > E$ lui sont interdits (son énergie cinétique $E_c = E - V$ doit être positive).

Remarque :

La force qui s'exerce sur la particule est $F(x) = -\dfrac{\mathrm{d}V(x)}{\mathrm{d}x}$; sur la Figure 7-c, on a représenté cette force, obtenue à partir du potentiel $V(x)$ de la Figure 7-b. On constate que la particule, dans toutes les régions où le potentiel présente un palier, n'est soumise à aucune force ; sa vitesse est alors constante. Ce n'est que dans les zones frontières entre ces paliers qu'une force agit sur la particule et, suivant les cas, l'accélère ou la ralentit.

D-2-b. Analogie avec l'optique

Nous allons nous intéresser aux états stationnaires (§ D-1) d'une particule dans un potentiel "carré" à une dimension.

Dans une région où le potentiel a une valeur constante V, l'équation aux valeurs propres (D-9) s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V\right]\varphi(x) = E\varphi(x) \tag{D-16}$$

ou encore :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\right]\varphi(x) = 0 \tag{D-17}$$

Or il existe en optique une équation tout à fait analogue. Considérons en effet un milieu transparent dont l'indice n ne dépend ni de $\mathbf{r}$, ni du temps. Ce milieu peut être le siège d'ondes électromagnétiques dont le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ est indépendant de y et z, et de la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e}\, E(x)\, \mathrm{e}^{-i\Omega t} \tag{D-18}$$

où $\mathbf{e}$ est un vecteur unitaire perpendiculaire à Ox ; $E(x)$ doit alors vérifier :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{n^2\Omega^2}{c^2}\right] E(x) = 0 \tag{D-19}$$

On voit que les équations (D-17) et (D-19) deviennent identiques si l'on pose :

$$\frac{2m}{\hbar^2}(E - V) = \frac{n^2\Omega^2}{c^2} \tag{D-20}$$

D'autre part, en un point x où l'énergie potentielle V [et par suite l'indice n donné par (D-20)] subit une discontinuité, les conditions de raccordement pour $\varphi(x)$ et $E(x)$ sont les mêmes : ces deux fonctions, ainsi que leurs dérivées premières, doivent rester continues (*cf.* Complément $\mathrm{H_I}$, § 1-b). L'analogie de structure entre les deux équations (D-17) et (D-19) permet donc d'associer à un problème de mécanique quantique, correspondant au potentiel de la Figure 7-a, un problème d'optique : celui de la propagation d'une onde électromagnétique de pulsation Ω dans un milieu dont l'indice n subit des discontinuités du même type ; d'après (D-20), la relation entre les paramètres optiques et mécaniques est :

$$n(\Omega) = \frac{1}{\hbar\Omega}\sqrt{2mc^2(E - V)} \tag{D-21}$$

Une région où $E > V$ correspond pour l'onde lumineuse à un milieu transparent dont l'indice est réel ; l'onde sera alors de la forme e^{ikx}.

Que se passe-t-il lorsque $V > E$? La formule (D-20) donne un indice imaginaire pur ; dans (D-19), n^2 est négatif, et la solution est de la forme $\mathrm{e}^{-\rho x}$: c'est l'analogue d'une “onde évanescente” ; la situation rappelle par certains aspects la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu métallique [7].

Nous pourrons donc transposer les résultats bien connus de l'optique ondulatoire aux problèmes que nous étudions ici. Il importe cependant de bien comprendre qu'il s'agit seulement d'une analogie : l'interprétation que nous donnons à la fonction d'onde est fondamentalement différente de celle que l'optique ondulatoire classique attribue à l'onde électromagnétique.

D-2-c. Exemples

α. Marche et barrière de potentiel

Considérons une particule d'énergie E qui, provenant de la région des x négatifs, arrive sur la “marche” de potentiel, de hauteur V_0, représentée sur la Figure 8.

7. L'analogie ne doit cependant pas être poussée trop loin, car l'indice n d'un milieu métallique n'est pas imaginaire pur, mais possède également une partie réelle (dans un métal, l'onde optique est absorbée et a un comportement oscillant).

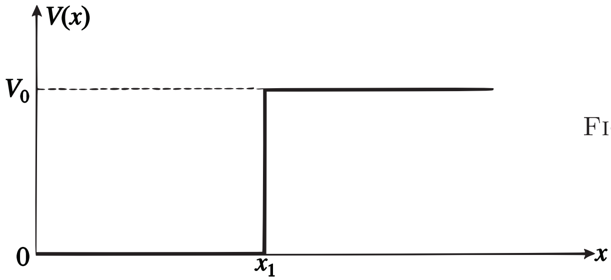


FIGURE *8 – Marche de potentiel.*

Si $E > V_0$ (cas où la particule classique franchit le saut de potentiel et continue vers la droite avec une vitesse plus faible), l'analogie optique est la suivante : une onde lumineuse se propage de gauche à droite dans un milieu d'indice n_1 :

$$n_1 = \frac{c}{\hbar\Omega}\sqrt{2mE} \ ; \tag{D-22}$$

en $x = x_1$ elle tombe sur un dioptre plan, et l'indice, pour $x > x_1$, vaut :

$$n_2 = \frac{c}{\hbar\Omega}\sqrt{2m(E - V_0)} \tag{D-23}$$

Nous savons que l'onde incidente venant de la gauche se scinde en une onde réfléchie et une onde transmise. Transposons ce résultat à la mécanique quantique : *la particule a une certaine probabilité $\mathscr{P}$ d'être réfléchie*, et seulement la probabilité $1 - \mathscr{P}$ de poursuivre vers la droite. Ce résultat est contraire à ce que prévoyait la mécanique classique.

Lorsque $E < V_0$, l'indice n_2 correspondant à la région $x > x_1$ devient imaginaire pur, et l'onde lumineuse incidente est totalement réfléchie. La prédiction quantique coïncide donc sur ce point avec celle de la mécanique classique. Toutefois, l'existence, pour $x > x_1$, d'une onde évanescente indique que la particule quantique a une probabilité de présence non nulle dans cette région.

Le rôle de cette onde évanescente devient plus frappant dans le cas d'une barrière de potentiel (Fig. 9). Pour $E < V_0$, une particule classique rebrousserait toujours chemin. Mais, dans le problème d'optique correspondant, on aurait une lame d'indice imaginaire et d'épaisseur finie plongée dans un milieu transparent ; si cette épaisseur n'est pas très supérieure à la portée $1/\rho$ de l'onde évanescente, une partie de l'onde incidente est transmise dans la région $x > x_2$. Donc, même pour $E < V_0$, on trouve une *probabilité non nulle pour que la particule franchisse la barrière* : c'est ce qu'on appelle "effet tunnel".

β. *Puits de potentiel*

La fonction $V(x)$ a ici la forme indiquée sur la Figure 10. Les prédictions de la mécanique classique sont les suivantes : lorsque la particule a une énergie E négative (mais supérieure à $-V_0$), elle ne peut qu'osciller entre x_1 et x_2, avec une énergie cinétique $E_c = E + V_0$; lorsque la particule a une énergie positive, et qu'elle arrive de la gauche, elle subit une brusque accélération en x_1, puis une décélération égale en x_2, et continue ensuite vers la droite.

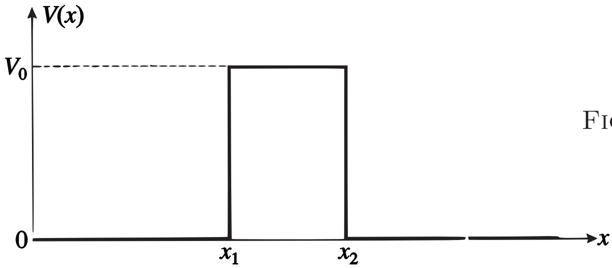


FIGURE 9 – *Barrière de potentiel.*

Dans l'analogue optique du cas $-V_0 < E < 0$, les indices n_1 et n_3 correspondant aux régions $x < x_1$ et $x > x_2$ sont imaginaires, alors que l'indice n_2 qui caractérise l'intervalle $[x_1, x_2]$ est réel. On a donc l'équivalent d'une lame d'air, par exemple, entre deux milieux réfléchissants. Les différentes ondes réfléchies successivement en x_1 et x_2 se détruisent par interférence, sauf pour certaines fréquences bien déterminées ("modes propres") qui permettent l'établissement d'ondes stationnaires stables. La traduction quantique de ce fait implique que *les énergies négatives sont quantifiées*[8], alors que classiquement toutes les valeurs comprises entre $-V_0$ et 0 sont possibles.

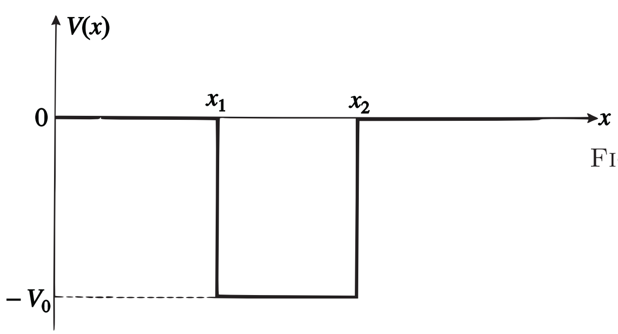


FIGURE 10 – *Puits de potentiel.*

Pour $E > 0$, les indices n_1, n_2 et n_3 sont réels :

$$n_1 = n_3 = \frac{c}{\Omega}\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \tag{D-24}$$

$$n_2 = \frac{c}{\Omega}\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E+V_0)} \tag{D-25}$$

Comme n_2 est supérieur à n_1 et n_3, la situation est analogue à celle d'une lame de verre dans l'air. Pour obtenir l'onde réfléchie en $x < x_1$, ou transmise dans la région $x > x_2$, il faut superposer une infinité d'ondes qui proviennent de réflexions successives en x_1 et x_2 (interféromètre à ondes multiples analogue à un Fabry-Pérot). On trouve alors par exemple que, pour certaines fréquences incidentes, l'onde est entièrement transmise. Du point de vue quantique, la particule a donc en général

8. Les valeurs permises de l'énergie ne sont pas données par la condition bien connue : $x_2 - x_1 = k\lambda_2/2$, car il faut tenir compte de l'existence des ondes évanescentes qui introduisent un déphasage lors des réflexions en $x = x_1$ et $x = x_2$ (*cf.* Complément H_I, § 2-c).

une certaine probabilité d'être réfléchie ; il existe cependant des valeurs de l'énergie, dites *énergies de résonance*, pour lesquelles la probabilité de transmission est 1, et par conséquent la probabilité de réflexion 0.

Ces quelques exemples montrent combien les prédictions de la mécanique quantique peuvent différer de celles de la mécanique classique, et font clairement apparaître le rôle primordial des discontinuités de potentiel (schématisant des variations rapides).

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons introduit et discuté, de manière qualitative et intuitive, certaines idées fondamentales de la mécanique quantique. Nous reviendrons plus loin sur ces notions (Chap. III) afin de les préciser et de les systématiser. Toutefois, il apparaît déjà que la description quantique des systèmes physiques diffère radicalement de celle qu'en donne la mécanique classique (bien que cette dernière constitue, dans de nombreux cas, une excellente approximation). Nous nous sommes limités dans ce chapitre au cas des systèmes physiques constitués d'une seule particule. La description de ces systèmes à un instant donné est, en mécanique classique, fondée sur la donnée de six paramètres, qui sont les composantes de la position $\mathbf{r}(t)$ et de la vitesse $\mathbf{v}(t)$ de la particule ; toutes les variables dynamiques (énergie, impulsion, moment cinétique) sont déterminées par la donnée de $\mathbf{r}(t)$ et $\mathbf{v}(t)$; les lois de Newton permettent de calculer $\mathbf{r}(t)$ comme solution d'équations différentielles du second ordre par rapport au temps, et par conséquent fixent les valeurs de $\mathbf{r}(t)$ et $\mathbf{v}(t)$ à un instant t quelconque, lorsqu'on les connaît à l'instant initial.

La mécanique quantique, elle, utilise une description des phénomènes plus compliquée : l'état dynamique d'une particule, à un instant donné, est caractérisé par une fonction d'onde ; il ne dépend plus de six paramètres seulement, mais d'une infinité [les valeurs de $\psi(\mathbf{r}, t)$ en tous les points $\mathbf{r}$ de l'espace]. De plus, les prédictions sur les résultats de mesure ne sont plus que de type probabiliste (probabilité d'obtenir tel résultat dans la mesure d'une variable dynamique). La fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger, qui permet de calculer $\psi(\mathbf{r}, t)$ à partir de $\psi(\mathbf{r}, 0)$; cette équation implique un principe de superposition, qui entraîne des effets de type ondulatoire.

Ce bouleversement dans notre conception de la mécanique a été imposé par l'expérience : la structure et le comportement de la matière au niveau atomique sont incompréhensibles dans le cadre de la mécanique classique. La théorie y a perdu en simplicité ; toutefois, elle y a beaucoup gagné en unité, puisque matière et rayonnement sont décrits suivant le même schéma (dualité onde-corpuscule). Insistons sur le fait que ce schéma, bien que heurtant nos idées et habitudes tirées de l'étude du domaine macroscopique, est parfaitement cohérent : jamais personne n'a réussi à imaginer une expérience qui mette en défaut les relations de Heisenberg (*cf.* Complément D_I de ce chapitre). De manière plus générale, aucune observation n'a jusqu'à présent contredit les principes fondamentaux de la mécanique quantique. Toutefois, il n'existe pas à l'heure actuelle de théorie englobant dans un même cadre phénomènes quantiques et relativité générale (gravité), de sorte qu'un nouveau bouleversement n'est bien sûr pas exclu.

Références et conseils de lecture :

Présentation des phénomènes physiques nécessitant l'introduction des concepts quantiques : voir sous-section "Ouvrages d'introduction - Physique quantique" de la section 1 de la bibliographie, en particulier Wichmann (1.1) et Feynman III (1.2), Chap. 1 et 2.

Historique de l'élaboration des concepts quantiques : références de la section 4 de la bibliographie, en particulier Jammer (4.8) ; voir aussi la "Resource Letter" (5.11) ainsi que Jammer (5.12) qui donnent de nombreuses références aux articles originaux.

Expériences de base : les références aux articles originaux peuvent être trouvées dans la section 3 de la bibliographie.

Problème d'interprétation en mécanique quantique : section 5 de la bibliographie, en particulier la "Resource Letter" (5.11) qui contient un grand nombre de références classées. Voir aussi Jammer (5.12) et Laloë (5.7).

Analogies et différences entre ondes de matière et ondes électromagnétiques : Bohm (5.1), Chap. 4, en particulier tableau "Summary on Probabilities" à la fin du chapitre.

Voir aussi les articles de Schrödinger (1.25), Gamow (1.26), Born and Biem (1.28), Scully and Sargent (1.30).

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE I

A_I : ORDRE DE GRANDEUR DES LONGUEURS D'ONDE ASSOCIÉES À DES CORPUSCULES MATÉRIELS

B_I : CONTRAINTES IMPOSÉES PAR LA RELATION DE HEISENGERG

C_I : RELATION DE HEISENBERG ET PARAMÈTRES ATOMIQUES

Ces trois compléments proposent des onsidérations très simples mais fondamentales sur les ordres de grandeur des paramètres quantiques.

D_I : UNE EXPÉRIENCE ILLUSTRANT LA RELATION D'INCERTITUDE

Discussion d'une expérience simple que l'on pourrait imaginer pour tenter de mettre en défaut la complémentarité entre les aspects corpusculaire et ondulatoire de la lumière (facile, mais peut être réservé pour une étude ultérieure).

E_I : ÉTUDE SIMPLE D'UN PAQUET D'ONDES À DEUX DIMENSIONS

F_I : LIEN ENTRE LES PROBLÈMES À UNE ET À TROIS DIMENSIONS

G_I : PAQUET D'ONDES GAUSSIEN À UNE DIMENSION ; ÉTALEMENT DU PAQUET D'ONDES

Compléments sur les paquets d'ondes (§ C du Chapitre I) :

E_I : dégage de façon simple et quantitative le lien qui existe entre l'extension latérale d'un paquet d'ondes à deux dimensions et la dispersion angulaire des vecteurs d'onde (facile).

F_I : généralisation à trois dimensions des résultats du § C du Chapitre I ; montre comment l'étude d'une particule dans l'espace à trois dimensions peut dans certains cas être ramenée à des problèmes à une dimension (un peu moins facile).

G_I : traite en détail un cas particulier de paquets d'ondes dont on peut calculer exactement les propriétés et l'évolution (quelques difficultés de calcul, mais pas de difficulté de principe).

H_I : ÉTATS STATIONNAIRES D'UNE PARTICULE DANS DES POTENTIELS CARRÉS À UNE DIMENSION

Reprend et précise quantitativement les considérations du § D-2 du Chapitre I ; fortement conseillé, car les potentiels carrés sont souvent utilisés pour illustrer de façon simple les implications de la mécanique quantique (de nombreux compléments et exercices proposés dans la suite s'appuieront sur les résultats de H_I).

J_I : COMPORTEMENT D'UN PAQUET D'ONDES DANS UNE MARCHE DE POTENTIEL

Etude plus précise du comportement quantique d'une particule dans un potentiel carré (sur un exemple particulier) ; la particule est suffisamment bien localisée dans l'espace (paquet d'ondes) pour qu'on puisse suivre son "mouvement" (difficulté moyenne ; important par l'interprétation physique des résultats).

K_I : EXERCICES

Complément A_I

Ordre de grandeur des longueurs d'onde associées à des corpuscules matériels

La relation de L. de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{1}$$

indique que la longueur d'onde correspondant à une particule de masse m et de vitesse v est d'autant plus grande que m et v sont plus petits.

Pour montrer que les propriétés ondulatoires de la matière sont impossibles à mettre en évidence dans le domaine macroscopique, prenons par exemple un grain de poussière, de diamètre $1\,\mu$ et de masse $m \simeq 10^{-15}$ kg. Même pour une masse aussi faible et une vitesse $v \simeq 1$ mm/s, la formule (1) donne :

$$\lambda \simeq \frac{6,6 \times 10^{-34}}{10^{-15} \times 10^{-3}} \text{ mètre} = 6,6 \times 10^{-16} \text{ mètre} = 6,6 \times 10^{-6} \text{ Å} \tag{2}$$

Une telle longueur d'onde est complètement négligeable à l'échelle du grain de poussière.

Considérons au contraire un neutron thermique, c'est-à-dire un neutron ($m_n \simeq 1,67 \times 10^{-27}$ kg) ayant une vitesse v correspondant à l'énergie moyenne d'agitation thermique à la température (absolue) T. La vitesse v est donnée par la relation :

$$\frac{1}{2} m_n v^2 = \frac{p^2}{2m_n} \simeq \frac{3}{2} k_B T \tag{3}$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($k_B \simeq 1,38 \times 10^{-23}$ joule/degré). La longueur d'onde correspondant à une telle vitesse est :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3 m_n k_B T}} \tag{4}$$

Pour $T \simeq 300\,°$K, on trouve :

$$\lambda \simeq 1,4 \text{ Å} \tag{5}$$

c'est-à-dire une longueur de l'ordre de la distance entre atomes dans un réseau cristallin. Un faisceau de neutrons thermiques tombant sur un cristal donnera donc naissance à des phénomènes de diffraction analogues à ceux observés avec des rayons X.

Examinons maintenant l'ordre de grandeur des longueurs d'onde de L. de Broglie associées à des électrons ($m_e \simeq 0,9 \times 10^{-30}$ kg). Si l'on accélère un faisceau d'électrons par une différence de potentiel V (exprimée en volts), on leur communique une énergie cinétique :

$$E = qV = 1,6 \times 10^{-19}\, V \text{ Joule} \tag{6}$$

($q = 1,6 \times 10^{-19}$ C est la charge de l'électron). Comme $E = \dfrac{p^2}{2m_e}$, la longueur d'onde associée vaut :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \tag{7}$$

soit, numériquement :

$$\lambda = \frac{6,6 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 0,9 \times 10^{-30} \times 1,6 \times 10^{-19}\, V}} \text{ mètre} \simeq \frac{12,3}{\sqrt{V}} \text{ Å} \tag{8}$$

Avec des différences de potentiel de quelques centaines de volts, on obtient cette fois encore des longueurs d'onde comparables à celles des rayons X, et on peut mettre en évidence des phénomènes de diffraction par des cristaux ou des poudres cristallines.

Les grands accélérateurs dont on dispose à l'heure actuelle sont capables de communiquer aux particules des énergies considérables. On quitte alors le domaine non relativiste auquel nous nous sommes tenus jusqu'ici. Par exemple, on obtient couramment des faisceaux d'électrons dont l'énergie dépasse 1 GeV = 10^9 eV (1 eV = 1 électron-Volt = $1,6 \times 10^{-19}$ Joule), alors que la masse au repos de l'électron est équivalente à $m_e c^2 \simeq 0,5 \times 10^6$ eV environ ; c'est dire que la vitesse correspondante est très voisine de la vitesse de la lumière c. Par suite, la mécanique quantique non relativiste que nous étudions ici ne s'applique pas ; cependant, les relations :

$$E = h\nu \tag{9-a}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{9-b}$$

restent valables dans le domaine relativiste. Par contre, la relation (7) doit être modifiée car, en relativité, l'énergie E d'une particule de masse au repos m_0 n'est plus $p^2/2m_0$, mais :

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} \tag{10}$$

Dans l'exemple considéré plus haut (électron d'énergie 1 GeV), $m_e c^2$ est négligeable devant E, et l'on obtient :

$$\lambda \simeq \frac{hc}{E} = \frac{6,6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1,6 \times 10^{-10}} \text{ m} = 1,2 \times 10^{-15} \text{ m} = 1{,}2 \text{ Fermi} \tag{11}$$

(1 Fermi = 10^{-15} m). Avec des électrons ainsi accélérés, on peut explorer la structure des noyaux atomiques et en particulier celle du proton ; les dimensions nucléaires sont en effet de l'ordre du Fermi.

Remarques :

(i) Signalons une erreur fréquente dans le calcul de la longueur d'onde d'une particule matérielle de masse $m_0 \neq 0$, dont on connaît l'énergie E. Cette erreur consiste à calculer la fréquence ν en utilisant (9-a) puis, par analogie avec les ondes électromagnétiques, à prendre c/ν pour la longueur d'onde de

L. de Broglie. Bien évidemment, le raisonnement correct consiste à calculer, par exemple à partir de (10) [ou, dans le domaine non relativiste, de la relation $E = p^2/2m$] l'impulsion p associée à l'énergie E, puis à utiliser (9-b) pour retrouver λ.

(ii) D'après (9-a), la fréquence ν dépend de l'origine choisie pour les énergies. Il en est donc de même de la vitesse de phase $V_\varphi = \dfrac{\omega}{k} = \nu\lambda$. Notons par contre que la vitesse de groupe $V_G = \dfrac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = 2\pi\dfrac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}k}$ ne dépend pas du choix de l'origine des énergies ; ceci est important pour l'interprétation physique de V_G.

(iii) A strictement parler, quelle que soit la masse du corpuscule considéré, la formule (1) donnerait une longueur d'onde tendant vers l'infini lorsque la vitesse tend vers zéro. Cependant, reprenons par exemple le grain de poussière envisagé au début. Pour que la longueur d'onde associée atteigne l'ordre de grandeur de son diamètre (1 μ), il faudrait que sa vitesse ne dépasse pas $v \simeq 10^{-9}$ mm/s $= 10^{-6}$ μ/s. Il est clairement très difficile de savoir si la vitesse d'un grain de poussière n'excède pas une telle limite : ainsi, même s'il est pratiquement au repos, la longueur d'onde associée est négligeable devant sa taille. Par contre, pour des particules telles que le neutron ou l'électron, les effets quantiques se manifesteront beaucoup plus facilement (voir complément suivant).

Références et conseils de lecture :

Wichmann (1.1), Chap. 5 ; Eisberg and Resnick (1.3), § 3.1.

Complément B_I

Contraintes imposées par la relation de Heisenberg

Nous avons vu au § C-3 du Chapitre I que la position et l'impulsion d'une particule ne peuvent pas être simultanément définies avec une précision arbitraire : les incertitudes Δx et Δp correspondantes doivent satisfaire la relation de Heisenberg :

$$\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar \tag{1}$$

Nous nous proposons ici d'évaluer numériquement l'importance de cette contrainte : nous allons montrer qu'elle est parfaitement négligeable dans le domaine macroscopique et qu'elle devient au contraire cruciale au niveau microscopique.

1. Système macroscopique

Reprenons l'exemple d'un grain de poussière (*cf.* Complément A_I), dont le diamètre serait de l'ordre de 1 μ et la masse $m \simeq 10^{-15}$ kg, animé d'une vitesse $v = 10^{-3}$ m/s. Son impulsion vaut alors :

$$p = mv \simeq 10^{-18} \text{ MKSA} \tag{2}$$

Si l'on mesure sa position à $0,01\mu$ près, par exemple, l'incertitude Δp sur l'impulsion doit vérifier :

$$\Delta p \simeq \frac{\hbar}{\Delta x} \simeq \frac{10^{-34}}{10^{-8}} = 10^{-26} \text{ MKSA} \tag{3}$$

La relation de Heisenberg n'introduit donc pratiquement aucune restriction dans ce cas car, en pratique, un appareil de mesure est incapable d'atteindre cette précision relative de 10^{-8} sur l'impulsion.

Quantitativement, on décrira le grain de poussière par un paquet d'ondes dont la vitesse de groupe est $v = 10^{-3}$ m/s et l'impulsion moyenne $p = 10^{-18}$ MKSA. Mais on peut alors prendre pour ce paquet d'ondes une extension spatiale Δx, et une dispersion en impulsion Δp, tellement petites qu'elles sont totalement inappréciables. Le maximum du paquet d'ondes représente alors *la* position du grain de poussière, et son mouvement est identique à celui du corpuscule classique.

2. Système microscopique

Considérons maintenant un électron atomique. Le modèle de Bohr le décrit comme une particule classique. Les orbites permises sont définies par des règles de

quantification posées a priori : par exemple, le rayon r d'une orbite circulaire et l'impulsion $p = mv$ de l'électron qui la parcourt doivent vérifier :

$$pr = n\hbar \tag{4}$$

où n est un nombre entier.

Pour qu'on puisse ainsi parler de trajectoire de l'électron en termes classiques, il faudrait que les incertitudes sur sa position et son impulsion soient négligeables devant r et p respectivement :

$$\Delta x \ll r \tag{5-a}$$

$$\Delta p \ll p \tag{5-b}$$

ce qui entraînerait :

$$\frac{\Delta x}{r} \cdot \frac{\Delta p}{p} \ll 1 \tag{6}$$

Or la relation de Heisenberg impose que :

$$\frac{\Delta x}{r} \cdot \frac{\Delta p}{p} \gtrsim \frac{\hbar}{rp} \tag{7}$$

Si l'on utilise la formule (4) pour remplacer au deuxième membre de (7) rp par $n\hbar$, cette inégalité s'écrit simplement :

$$\frac{\Delta x}{r} \cdot \frac{\Delta p}{p} \gtrsim \frac{1}{n} \tag{8}$$

On voit alors que (8) est imcompatible avec (6), sauf si $n \gg 1$: la relation de Heisenberg nous fait donc rejeter l'image semi-classique des orbites de Bohr.

Références et conseils de lecture :

Bohm (5.1), Chap. 5, § 14.

Complément C_I

Relation de Heisenberg et paramètres atomiques

La relation de Heisenberg enlève toute réalité physique à la notion d'orbite de Bohr (*cf.* Complément B_I). Nous étudierons plus loin (Chap. VII) la théorie quantique de l'atome d'hydrogène. Nous allons cependant montrer dès maintenant comment la relation de Heisenberg permet de comprendre la stabilité des atomes, et même de retrouver simplement l'ordre de grandeur des dimensions et de l'énergie de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental.

Considérons donc un électron évoluant dans le champ coulombien d'un proton, que nous supposerons immobile à l'origine du système de coordonnées. Lorsque les deux particules sont séparées par une distance r, l'énergie potentielle de l'électron vaut :

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} \tag{1}$$

où q est sa charge (exactement opposée à celle du proton). Nous poserons :

$$\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} = e^2 \tag{2}$$

Supposons que l'état de l'électron soit décrit par une fonction d'onde à symétrie sphérique, dont l'extension spatiale est caractérisée par r_0 (cela signifie que la probabilité de présence est pratiquement nulle au-delà de $2r_0$ ou $3r_0$). L'énergie potentielle correspondant à cet état est alors de l'ordre de :

$$\overline{V} \simeq -\frac{e^2}{r_0} \tag{3}$$

Pour qu'elle soit la plus basse possible, il faut prendre r_0 le plus petit possible, c'est-à-dire une fonction d'onde concentrée au maximum autour du proton.

Mais il faut également tenir compte de l'énergie cinétique. C'est là qu'intervient le principe d'incertitude de Heisenberg : en effet, si l'électron est confiné dans un volume de dimension linéaire r_0, l'incertitude Δp sur son impulsion est au moins de l'ordre de $\hbar/r_0$. Autrement dit, même si l'impulsion moyenne est nulle, l'énergie cinétique $\overline{T}$ associée à l'état que nous considérons ne l'est pas :

$$\overline{T} \gtrsim \overline{T}_{min} = \frac{1}{2m}(\Delta p)^2 \simeq \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \tag{4}$$

Si l'on diminue r_0 pour faire décroître l'énergie potentielle, l'énergie cinétique minimale (4) augmente.

L'énergie la plus basse compatible avec la relation de Heisenberg est donc le minimum de la fonction :

$$E_{min} = \overline{T}_{min} + \overline{V} = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} - \frac{e^2}{r_0} \tag{5}$$

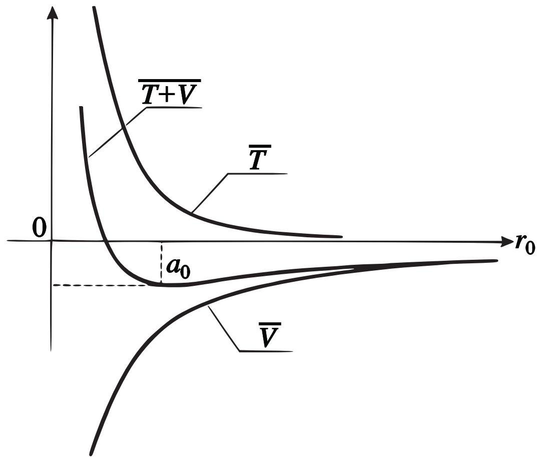


FIGURE *1 – Variations avec r_0 (extension de la fonction d'onde) des énergies potentielle $\overline{V}$, cinétique $\overline{T}$, et totale $\overline{T}+\overline{V}$ d'un atome d'hydrogène. Les fonctions $\overline{T}$ et $\overline{V}$ varient en sens inverse, de sorte que l'énergie totale passe par une valeur minimale résultant d'un compromis entre $\overline{T}$ et $\overline{V}$. La valeur correspondante a_0 de r_0 donne l'ordre de grandeur de la dimension de l'atome d'hydrogène.*

Ce minimum est obtenu pour :

$$r_0 = a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \tag{6}$$

et vaut :

$$E_0 = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \tag{7}$$

L'expression (6) est celle que l'on trouve, dans le modèle de Bohr, pour le rayon de la première orbite, et (7) donne correctement l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène (voir Chap. VII ; la fonction d'onde de l'état fondamental est en fait e^{-r/a_0}). Un tel accord quantitatif ne peut être qu'accidentel, étant donné que nous avons raisonné sur des ordres de grandeur. Cependant, le calcul précédent permet de dégager une idée physique importante : à cause de la relation de Heisenberg, l'énergie cinétique de l'électron est d'autant plus grande que sa fonction d'onde a une extension plus faible ; l'état fondamental de l'atome résulte alors d'un compromis entre énergie cinétique et énergie potentielle.

Insistons sur le fait que ce compromis, basé sur la relation de Heisenberg, est totalement différent de ce qu'on attendrait en mécanique classique. En effet, si l'électron se déplaçait sur une orbite circulaire classique de rayon r_0, son énergie potentielle vaudrait :

$$V_{cl} = -\frac{e^2}{r_0} \tag{8}$$

L'énergie cinétique correspondante s'obtient en égalant force électrostatique et force

centrifuge[1] :

$$\frac{e^2}{r_0^2} = m\frac{v^2}{r_0} \tag{9}$$

ce qui donne :

$$T_{cl} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{e^2}{r_0} \tag{10}$$

L'énergie totale vaudrait alors :

$$E_{cl} = T_{cl} + V_{cl} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{r_0} \tag{11}$$

La situation énergétiquement la plus favorable serait obtenue pour $r_0 = 0$, qui donnerait une énergie de liaison infinie. On peut donc dire que c'est en quelque sorte la relation de Heisenberg qui permet de comprendre l'existence des atomes.

Références et conseils de lecture :

Feynman III (1.2), § 2.4. Même type de raisonnement appliqué aux molécules : Schiff (1.18), première section du § 49.

1. En fait, les lois de l'électromagnétisme classique indiquent qu'un électron accéléré rayonne, ce qui interdit déjà qu'il puisse exister des orbites stables.

Complément D_I

Une expérience illustrant la relation de Heisenberg

L'expérience des franges d'Young, que nous avons analysée au § A-2 du Chapitre I, nous a conduits aux conclusions suivantes : d'une part, les aspects ondulatoire et corpusculaire de la lumière sont tous deux indispensables à l'explication des phénomènes observés ; d'autre part, ils semblent s'exclure mutuellement, en ce sens qu'*il est impossible de déterminer par quelle fente chaque photon est passé sans détruire par là même la figure d'interférence*. On dit quelquefois que propriétés ondulatoires et propriétés corpusculaires sont *complémentaires*.

Nous allons reprendre l'expérience des franges d'Young, pour montrer comment complémentarité et relation d'incertitude de Heisenberg sont intimement liées. Pour tenter de mettre en défaut cette notion de complémentarité, on peut imaginer des dispositifs plus subtils que celui du Chapitre I qui utilisait des photomultiplicateurs placés derrière les fentes. Nous allons analyser ici l'un de ces dispositifs.

Supposons que la plaque $\mathscr{P}$ dans laquelle sont percées les fentes soit montée de façon à pouvoir se déplacer verticalement dans son plan, et qu'il soit ainsi possible de mesurer les impulsions verticales qui lui sont tansférées. Considérons (Fig. 1) un photon qui vient frapper l'écran d'observation $\mathscr{E}$ au point M (pour simplifier, nous prenons une source $\mathscr{S}$ rejetée à l'infini). L'impulsion de ce photon change lorsqu'il passe à travers $\mathscr{P}$; la conservation de l'impulsion implique que la plaque $\mathscr{P}$ absorbe la différence. Mais l'impulsion ainsi transférée à $\mathscr{P}$ dépend du trajet du photon ; suivant qu'il a franchi F_1 ou F_2, elle vaut :

$$p_1 = -\frac{h\nu}{c}\sin\theta_1 \tag{1}$$

ou :

$$p_2 = -\frac{h\nu}{c}\sin\theta_2 \tag{2}$$

$\left(\frac{h\nu}{c}\right.$ est l'impulsion du photon, θ_1 et θ_2 les angles de F_1M et F_2M avec la direction incidente$\left.\right)$.

On laisse alors les photons arriver un par un et construire progressivement la figure d'interférence sur l'écran $\mathscr{E}$. Pour chacun d'eux, on détermine par quelle fente il est passé en mesurant l'impulsion qu'a acquise la plaque $\mathscr{P}$. Il semble donc possible de continuer à observer sur l'écran $\mathscr{E}$ des phénomènes d'interférence tout en sachant, au niveau de la plaque $\mathscr{P}$, par quel trou est passé chaque photon.

En fait, il n'en est rien : nous allons voir que les franges d'interférence ne sont pas visibles avec ce dispositif. En effet, l'erreur du raisonnement précédent consiste à supposer que seuls les photons sont des objets de nature quantique ; en réalité, il ne faut pas oublier que la mécanique quantique s'applique également à la plaque $\mathscr{P}$ (objet macroscopique). Si l'on veut savoir par quel trou un photon est passé, il faut que l'incertitude Δp sur l'impulsion verticale de $\mathscr{P}$ soit suffisamment faible pour qu'on puisse faire la différence entre p_1 et p_2 :

$$\Delta p \ll |\,p_2 - p_1| \tag{3}$$

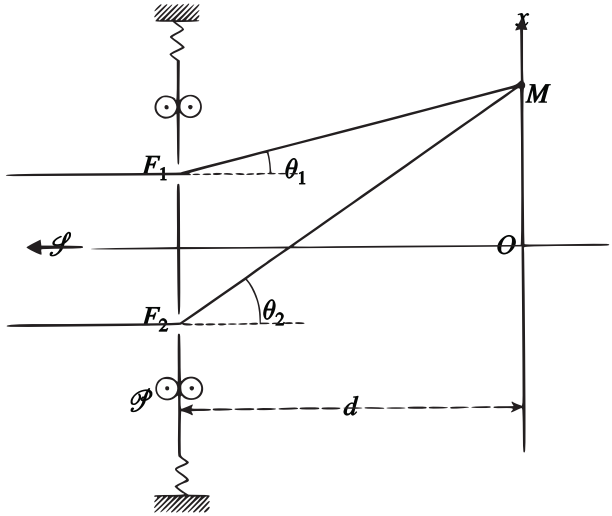


FIGURE *1 – Schéma d'un dispositif utilisant une plaque mobile $\mathscr{P}$ dont l'impulsion est mesurée avant et après le passage du photon, de façon à savoir si ce dernier est passé par F_1 ou F_2, avant d'aboutir en un point M de l'écran.*

Mais alors la relation de Heisenberg implique que la position de $\mathscr{P}$ n'est connue qu'à Δx près, avec :

$$\Delta x \gtrsim \frac{h}{|p_2 - p_1|} \tag{4}$$

Si l'on désigne par a la séparation des deux fentes et par d la distance entre la plaque $\mathscr{P}$ et l'écran $\mathscr{E}$, et si l'on suppose que θ_1 et θ_2 sont petits ($d/a \gg 1$), on trouve (Fig. 1) :

$$\begin{aligned} \sin\theta_1 &\simeq \theta_1 \simeq \frac{x - a/2}{d} \\ \sin\theta_2 &\simeq \theta_2 \simeq \frac{x + a/2}{d} \end{aligned} \tag{5}$$

(x repère la position du point d'impact M sur $\mathscr{E}$). Les formules (1) et (2) donnent alors :

$$|p_2 - p_1| \simeq \frac{h\nu}{c}\,|\theta_2 - \theta_1| \simeq \frac{h}{\lambda}\frac{a}{d} \tag{6}$$

où $\lambda = \dfrac{c}{\nu}$ est la longueur d'onde de la lumière. En reportant cette valeur dans la formule (4), on obtient :

$$\Delta x \gtrsim \frac{\lambda d}{a} \tag{7}$$

Mais $\frac{\lambda d}{a}$ est précisément l'interfrange attendu sur $\mathscr{E}$. Si la position verticale des fentes F_1 et F_2 n'est définie qu'avec une incertitude supérieure à l'interfrange, il ne peut être question d'observer la figure d'interférence.

La discussion précédente montre qu'il est impossible de bâtir une théorie quantique valable pour la lumière, et non pour les systèmes matériels, sans se heurter à de graves contradictions. Ainsi, dans l'exemple ci-dessus, si l'on pouvait traiter la plaque $\mathscr{P}$ comme un système matériel classique, on mettrait en défaut la complémentarité des deux aspects de la lumière, et par suite la théorie quantique du rayonnement. Inversement d'ailleurs, une théorie quantique de la matière seule se heurterait à des difficultés analogues. Pour obtenir un ensemble cohérent, il faut appliquer les idées quantiques à tous les systèmes physiques.

Références et conseils de lecture :

Bohm (5.1), Chap. 5 et 6 ; Messiah (1.17), Chap. IV, § III ; Schiff (1.18), § 4 ; voir aussi Bohr (5.7) ainsi que Jammer (5.12), Chap. 4 et 5.

Complément E_I

Étude simple d'un paquet d'ondes à deux dimensions

1. Introduction

Dans le § C-2 du Chapitre I, nous avons étudié la forme de paquets d'ondes à une dimension, obtenus en superposant des ondes planes qui se propagent toutes dans la même direction [formule (C-7)]. Si cette direction est celle de l'axe Ox, la fonction résultante est indépendante de y et z. Elle a une extension finie le long de Ox, mais n'est pas limitée dans les directions perpendiculaires : sa valeur est la même en tous les points d'un plan parallèle à yOz.

Nous nous proposons d'examiner ici un autre type simple de paquets d'ondes : les ondes planes que nous allons combiner ont des vecteurs d'onde coplanaires, de modules (pratiquement) égaux, mais de directions légèrement différentes. Le but est de montrer comment la dispersion angulaire entraîne une limitation du paquet d'ondes dans les directions perpendiculaires au vecteur d'onde moyen.

Nous avons vu au § C-2 du Chapitre I comment, en étudiant la superposition de trois ondes particulières du paquet à une dimension, on peut comprendre l'essentiel des phénomènes, et en particulier trouver la relation fondamentale (C-18) de ce chapitre. Nous allons nous limiter ici à un modèle simplifié de ce type ; la généralisation des résultats que nous allons trouver se fait suivant la même méthode qu'au Chapitre I (voir aussi Complément F_I).

2. Dispersion angulaire et dimensions latérales

Considérons donc trois ondes planes, dont les vecteurs d'onde $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$, et $\mathbf{k}_3$ sont représentés sur la Figure 1 : ils sont tous trois dans le plan xOy ; $\mathbf{k}_1$ est dirigé suivant Ox ; $\mathbf{k}_2$ et $\mathbf{k}_3$ sont symétriques par rapport à $\mathbf{k}_1$ et font avec lui un angle $\Delta\theta$ que nous supposerons petit ; enfin, les projections de $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$, et $\mathbf{k}_3$ sur Ox sont égales :

$$k_{1x} \simeq k_{2x} = k_{3x} \simeq |\mathbf{k}_1| = k \tag{1}$$

Les modules de ces trois vecteurs ne diffèrent que par des termes du second ordre en $\Delta\theta$, que nous négligerons. Leurs composantes sur l'axe Oy valent :

$$\begin{cases} k_{1y} = 0 \\ k_{2y} = -k_{3y} \simeq k\,\Delta\theta \end{cases} \tag{2}$$

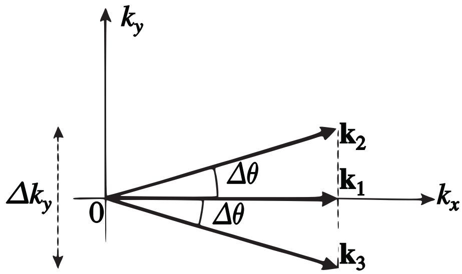


FIGURE *1 – Disposition des vecteurs $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$ et $\boldsymbol{k}_3$ associés à trois ondes planes que l'on superpose pour construire un paquet d'ondes à deux dimensions.*

Nous prendrons, comme au § C-2 du Chapitre I, des amplitudes $g(\mathbf{k})$ réelles et vérifiant les relations :

$$g(\mathbf{k}_2) = g(\mathbf{k}_3) = \frac{1}{2} g(\mathbf{k}_1) \tag{3}$$

Ce modèle schématise une situation plus complexe où l'on aurait un véritable paquet d'ondes, comme dans l'égalité (C-6) du Chapitre I, avec les caractéristiques suivantes : tous les vecteurs d'onde sont perpendiculaires à Oz et ont même projection sur Ox (seule varie la composante suivant Oy) ; la fonction $|g(\mathbf{k})|$ a, par rapport à cette unique variable k_y, l'allure indiquée sur la Figure 2 ; sa largeur Δk_y est reliée très simplement à la dispersion angulaire $2\Delta\theta$:

$$\Delta k_y = 2k\Delta\theta \tag{4}$$

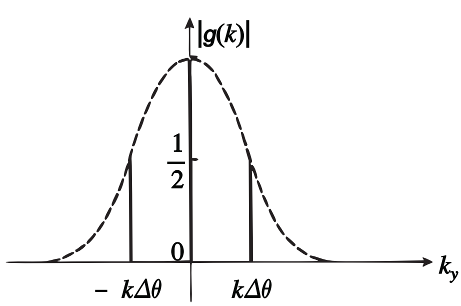


FIGURE *2 – Les trois valeurs choisies pour k_y permettent de comprendre qualitativement ce qui se passe pour une fonction $|g(\boldsymbol{k})|$ présentant un pic lorsque k_y varie.*

La superposition des trois ondes définies ci-dessus donne :

$$\begin{aligned}
\psi(x,y) &= \sum_{i=1}^{3} g(\mathbf{k}_i)\, \mathrm{e}^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} \\
&= g(\mathbf{k}_1)\left[\mathrm{e}^{ikx} + \frac{1}{2}\mathrm{e}^{i(kx + k\,\Delta\theta\, y)} + \frac{1}{2}\mathrm{e}^{i(kx - k\,\Delta\theta\, y)}\right] \\
&= g(\mathbf{k}_1)\, \mathrm{e}^{ikx}\,[1 + \cos(k\,\Delta\theta\, y)]
\end{aligned} \tag{5}$$

(il n'y a pas de dépendance en z, d'où le nom de paquet d'ondes à deux dimensions). Pour comprendre ce qui se passe, on peut s'appuyer sur la Figure 3, où sont représentés, pour chacune des trois composantes, les plans d'onde correspondant à

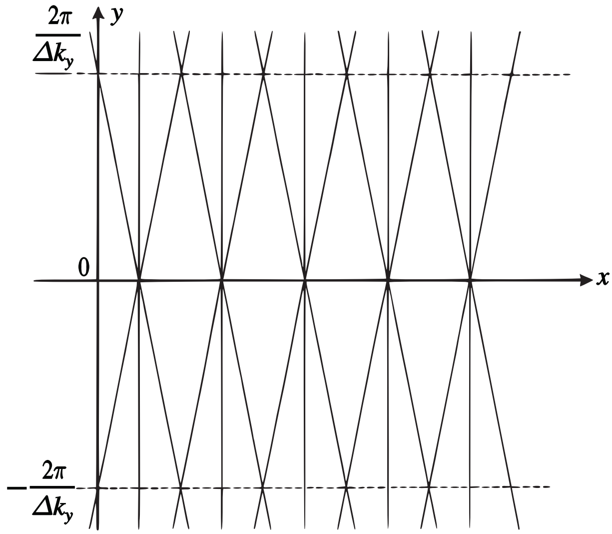


FIGURE 3 – *Plans équiphases des trois ondes asssociées aux trois vecteurs* $\boldsymbol{k}$ *de la Figure 1 : ces trois ondes sont en phase pour* $y = 0$*, mais interfèrent destructivement pour* $y = \pm 2\pi/\Delta k_y$*.*

une phase multiple de 2π. La fonction $|\psi(x, y)|$ est maximale en $y = 0$: les trois ondes interfèrent constructivement sur l'axe Ox. Lorsque l'on s'écarte de cet axe, $|\psi(x, y)|$ décroît (le déphasage entre les composantes augmente) et s'annule pour $y = \pm\dfrac{\Delta y}{2}$, où Δy est donné par :

$$\cos\left(k\,\Delta\theta\,\frac{\Delta y}{2}\right) = -1 \tag{6}$$

soit :

$$k\,\Delta\theta\,\Delta y = 2\pi \tag{7}$$

Les ondes ($\mathbf{k}_2$) et ($\mathbf{k}_3$) sont alors en opposition de phase avec l'onde ($\mathbf{k}_1$) (Fig. 3). En utilisant (4), on peut réécrire (7) sous une forme analogue à la relation (C-11) du Chapitre I :

$$\Delta y \cdot \Delta k_y = 4\pi \tag{8}$$

Ainsi, une dispertion angulaire sur les vecteurs d'onde limite les dimensions latérales du paquet d'ondes ; quantitativement, cette limitation prend la forme d'une relation d'incertitude [formules (7) et (8)].

3. Discussion physique

Considérons une onde plane de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ se propageant suivant Ox. Toute tentative de limiter son extension perpendiculairement à Ox fait apparaître

une dispersion angulaire, c'est-à-dire la transforme en un paquet d'ondes analogue à ceux que nous étudions ici.

En effet, supposons par exemple que nous interposions, sur le trajet de l'onde plane, un écran percé d'une fente de largeur Δy. Elle va donner naissance à une onde diffractée (*cf.* Fig. 4). On sait que la largeur angulaire de la tache de diffraction est donnée par :

$$2\,\Delta\theta \simeq 2\,\frac{\lambda}{\Delta y} \tag{9}$$

où $\lambda = \dfrac{2\pi}{|\mathbf{k}|}$ est la longueur d'onde incidente. On retrouve bien la même situation que ci-dessus : les formules (7) et (9) sont identiques.

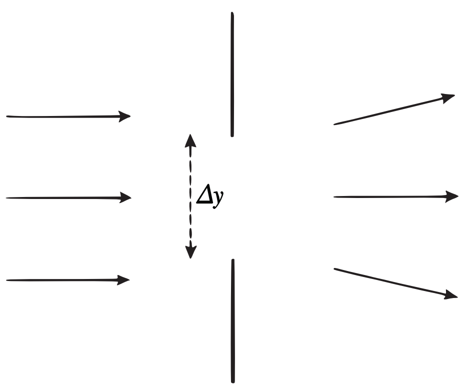


FIGURE 4 – *Lorsqu'on diminue l'incertitude Δy, la diffraction de l'onde à travers le diaphragme augmente l'incertitude Δk_y.*

Complément F_I

Lien entre les problèmes à une et à trois dimensions

L'espace dans lequel se déplace une particule classique ou quantique est, bien sûr, à trois dimensions. C'est la raison pour laquelle nous avons écrit au Chapitre I l'équation de Schrödinger (D-1) pour une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ qui dépend des trois composantes x, y, z de $\mathbf{r}$. Toutefois, nous avons à plusieurs reprises utilisé dans ce chapitre un modèle à une dimension, dans lequel intervient la seule variable x, sans justifier un tel modèle de manière très précise. Ainsi, nous proposons-nous dans ce complément un double but : en premier lieu (§ 1), généraliser à trois dimensions les résultats donnés au § C du Chapitre I ; ensuite (§ 2), montrer comment on peut dans certains cas justifier de manière rigoureuse un tel modèle.

1. Paquet d'ondes à trois dimensions

1-a. Cas simple

Commençons par envisager un cas très simple, celui où les deux hypothèses suivantes sont vérifiées :

– le paquet d'ondes est libre $[V(\mathbf{r}) \equiv 0]$, et peut donc être écrit comme dans l'égalité (C-6) du Chapitre I :

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k})\, \mathrm{e}^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega(\mathbf{k})t]}\, \mathrm{d}^3k \tag{1}$$

– de plus, la fonction $g(\mathbf{k})$ est de la forme :

$$g(\mathbf{k}) = g_1(k_x) \times g_2(k_y) \times g_3(k_z) \tag{2}$$

Rappelons l'expression de $\omega(\mathbf{k})$ en fonction de $\mathbf{k}$:

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \tag{3}$$

Reportons (2) et (3) dans (1) ; il est possible de séparer les trois intégrations en k_x, k_y et k_z et d'obtenir :

$$\psi(\mathbf{r},t) = \psi_1(x,t) \times \psi_2(y,t) \times \psi_3(z,t) \tag{4}$$

avec :

$$\begin{cases} \psi_1(x,t) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} g_1(k_x)\, \mathrm{e}^{i[k_x \cdot x - \omega(k_x)t]}\, \mathrm{d}k_x \\ \\ \omega(k_x) = \dfrac{\hbar k_x^2}{2m} \end{cases} \tag{5}$$

et des expressions analogues pour $\psi_2(y,t)$ et $\psi_3(z,t)$.

$\psi_1(x,t)$ a bien la forme d'un paquet d'ondes à une dimension . Dans ce cas particulier, $\psi(\mathbf{r},t)$ s'obtient donc simplement en effectuant le produit (4) de trois paquets d'ondes à une dimension, évoluant de manière totalement indépendante.

1-b. Cas général

Dans le cas général, où le potentiel $V(\mathbf{r})$ est quelconque, la formule (1) n'est pas valable. Il est alors utile d'introduire la transformée de Fourier à trois dimensions $g(\mathbf{k},t)$ de la fonction $\psi(\mathbf{r},t)$ en écrivant :

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k},t)\, \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, \mathrm{d}^3k \tag{6}$$

A priori, la dépendance en t de $g(\mathbf{k},t)$, qui fait intervenir $V(\mathbf{r})$, est quelconque ; de plus, il n'y a aucune raison en général pour que $g(\mathbf{k},t)$ puisse être mise sous forme d'un produit comme en (2). Pour généraliser les résultats du § C-2 du Chapitre I, nous faisons l'hypothèse suivante sur sa dépendance en $\mathbf{k}$: $|g(\mathbf{k},t)|$ est (à un instant t donné) une fonction qui présente un pic très prononcé pour les valeurs de $\mathbf{k}$ voisines de $\mathbf{k}_0$, et prend des valeurs négligeables lorsque l'extrémité de $\mathbf{k}$ sort d'un domaine D_k de centre $\mathbf{k}_0$ et de dimensions Δk_x, Δk_y, Δk_z. Comme plus haut, nous posons :

$$g(\mathbf{k},t) = |g(\mathbf{k},t)|\, \mathrm{e}^{i\alpha(\mathbf{k},t)} \tag{7}$$

de sorte que la phase de l'onde définie par le vecteur $\mathbf{k}$ s'écrit :

$$\xi(\mathbf{k},\mathbf{r},t) = \alpha(\mathbf{k},t) + k_x \cdot x + k_y \cdot y + k_z \cdot z \tag{8}$$

Nous pouvons faire un raisonnement semblable à celui du § C-2 du Chapitre I. Tout d'abord, le paquet d'ondes présente un maximum lorsque toutes les ondes, pour lesquelles l'extrémité de $\mathbf{k}$ est dans D_k, sont pratiquement en phase, c'est-à-dire lorsque ξ varie très peu dans D_k. On peut en général développer $\xi(\mathbf{k},\mathbf{r},t)$ autour de $\mathbf{k}_0$; sa variation entre $\mathbf{k}_0$ et $\mathbf{k}$ est, au premier ordre en $\delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$:

$$\begin{aligned}\delta\xi(\mathbf{k},\mathbf{r},t) \simeq \delta k_x \left[\frac{\partial}{\partial k_x}\, \xi(\mathbf{k},\mathbf{r},t)\right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} &+ \delta k_y \left[\frac{\partial}{\partial k_y}\, \xi(\mathbf{k},\mathbf{r},t)\right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \\ &+ \delta k_z \left[\frac{\partial}{\partial k_z}\, \xi(\mathbf{k},\mathbf{r},t)\right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}\end{aligned} \tag{9}$$

c'est-à-dire, de manière plus concise [1], et en utilisant (8) :

$$\begin{aligned}\delta\xi(\mathbf{k},\mathbf{r},t) &\simeq \delta\mathbf{k} \cdot [\nabla_{\mathbf{k}}\, \xi(\mathbf{k},\mathbf{r},t)]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \\ &\simeq \delta\mathbf{k} \cdot \left[\mathbf{r} + [\nabla_{\mathbf{k}}\, \alpha(\mathbf{k},t)]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}\right]\end{aligned} \tag{10}$$

1. La notation ∇ désigne un "gradient" : par définition, $\nabla f(x,y,z)$ est le vecteur de coordonnées $\partial f/\partial x$, $\partial f/\partial y$, $\partial f/\partial z$. L'indice $\mathbf{k}$ dans $\nabla_{\mathbf{k}}$ signifie que, comme dans (9), les dérivations doivent être effectuées par rapport aux variables k_x, k_y, et k_z.

On voit sur (10) que les variations de $\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ dans le domaine D_k seront minimales pour :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_M(t) = -\left[\nabla_{\mathbf{k}}\ \alpha(\mathbf{k}, t)\right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \tag{11}$$

Nous avons vu que, dans ces conditions, $|\psi(\mathbf{r}, t)|$ est maximale ; la relation (11) définit donc la position $\mathbf{r}_M(t)$ du centre du paquet d'ondes, et constitue la généralisation à trois dimensions de l'égalité (C-15) du Chapitre I.

Dans quel domaine D_r, de centre $\mathbf{r}_M$ et de dimensions Δx, Δy, Δz, le paquet d'ondes (6) prend-il des valeurs appréciables ? $|\psi(\mathbf{r}, t)|$ devient très inférieur à $|\psi(\mathbf{r}_M, t)|$ lorsque les diverses ondes $\mathbf{k}$ se détruisent par interférence, c'est-à-dire lorsque les variations de $\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ dans le domaine D_k sont de l'ordre de 2π (ou encore de l'ordre de 1 radian). Posons $\delta\mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_M$; si l'on tient compte de (11), la relation (10) s'écrit :

$$\delta\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \simeq \delta\mathbf{k} \cdot \delta\mathbf{r} \tag{12}$$

La condition $\delta\xi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \gtrsim 1$ nous donne alors immédiatement les relations qui existent entre les dimensions de D_r et celles de D_k :

$$\begin{cases} \Delta x \cdot \Delta k_x \gtrsim 1 \\ \Delta y \cdot \Delta k_y \gtrsim 1 \\ \Delta z \cdot \Delta k_z \gtrsim 1 \end{cases} \tag{13}$$

Les relations d'incertitude de Heisenberg découlent alors directement de la relation $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$:

$$\begin{aligned} &\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim \hbar \\ &\Delta y \cdot \Delta p_y \gtrsim \hbar \\ &\Delta z \cdot \Delta p_z \gtrsim \hbar \end{aligned} \tag{14}$$

Ces inégalités constituent la généralisation à trois dimensions de la relation (C-23) du Chapitre I.

Remarquons enfin que la vitesse de groupe $\mathbf{V}_G$ du paquet d'ondes peut être obtenue par dérivation par rapport à t de (11) :

$$\mathbf{V}_G = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\nabla_{\mathbf{k}}\ \alpha(\mathbf{k}, t)\right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \tag{15}$$

Dans le cas particulier d'un paquet d'ondes libre [mais qui ne vérifie pas nécessairement (2)], on a :

$$\alpha(\mathbf{k}, t) = \alpha(\mathbf{k}, 0) - \omega(\mathbf{k})\, t \tag{16}$$

où $\omega(\mathbf{k})$ est donné par (3). La formule (15) donne alors :

$$\mathbf{V}_G = \left[\nabla_{\mathbf{k}}\ \omega(\mathbf{k})\right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = \frac{\hbar\mathbf{k}_0}{m} \tag{17}$$

qui généralise l'égalité (C-31) du Chapitre I.

2. Justification des modèles à une dimension

Lorsque le potentiel est indépendant du temps, nous avons vu au § D-1 du Chapitre I qu'il est possible de séparer dans l'équation de Schrödinger les variables de temps et d'espace, ce qui conduit à l'équation aux valeurs propres (D-8). Nous nous proposons de montrer ici comment il est possible, dans certains cas, de pousser plus loin cette méthode, et de séparer aussi les variables x, y, z dans (D-8).

Supposons en effet que l'énergie potentielle $V(\mathbf{r})$ puisse s'écrire :

$$V(\mathbf{r}) = V(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \tag{18}$$

et cherchons s'il existe des solutions de l'équation aux valeurs propres de la forme :

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_1(x) \times \varphi_2(y) \times \varphi_3(z) \tag{19}$$

Un raisonnement analogue à celui qui a été fait au Chapitre I (§ D-1-a) montre que ceci est possible à condition d'avoir :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V_1(x) \right] \varphi_1(x) = E_1\, \varphi_1(x) \tag{20}$$

et deux autres équations semblables où x est remplacé par y (ou z), V_1 par V_2 (ou V_3) et E_1 par E_2 (ou E_3). De plus, il est aussi nécessaire que la relation :

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \tag{21}$$

soit vérifiée.

L'équation (20) est du même type que (D-8), mais à une dimension ; les variables x, y, et z sont séparées [2].

Que se passe-t-il par exemple si l'énergie potentielle $V(\mathbf{r})$ d'une particule ne dépend que de x ? On peut alors écrire $V(\mathbf{r})$ sous la forme (18), où $V_1 = V$, et $V_2 = V_3 = 0$. Les équations (20) en y et z correspondent au cas déjà étudié, au § C-1 du Chapitre I, de la particule libre à une dimension : leurs solutions sont des ondes planes $\mathrm{e}^{ik_y \cdot y}$ et $\mathrm{e}^{ik_z \cdot z}$. Il ne reste plus alors qu'à résoudre l'équation (20), ce qui revient à considérer un problème à une seule dimension ; toutefois l'énergie totale de la particule à trois dimensions est maintenant :

$$E = E_1 + \frac{\hbar^2}{2m}\left[k_y^2 + k_z^2\right] \tag{22}$$

Les modèles à une dimension étudiés dans le Chapitre I correspondent donc en fait à une particule à trois dimensions se déplaçant dans un potentiel $V(\mathbf{r})$ qui ne dépend que de x ; les solutions $\varphi_2(y)$ et $\varphi_3(z)$ sont alors très simples et correspondent à des particules “libres le long de Oy” ou le long de Oz. C'est pourquoi nous avons concentré toute notre attention sur l'étude de l'équation en x.

2. On peut montrer (*cf.* Chap. II, § F-4-a-β) que, lorsque $V(\mathbf{r})$ a la forme (18), toutes les solutions de l'équation aux valeurs propres (D-8) sont des combinaisons linéaires de celles que nous trouvons ici.

Complément G_I

Paquet d'ondes gaussien à une dimension ; étalement du paquet d'ondes

Dans ce complément, nous nous proposons d'étudier un paquet d'ondes libre (à une dimension) particulier, dans lequel la fonction $g(k)$ est gaussienne. L'intérêt de cet exemple réside dans le fait que les calculs peuvent être effectués exactement et jusqu'au bout. Nous pourrons donc d'abord vérifier, dans ce cas particulier, les diverses propriétés des paquets d'ondes que nous avons signalées dans le § C du Chapitre I. Nous en profiterons ensuite pour étudier la variation dans le temps de la largeur de ce paquet d'ondes, et mettre en évidence le phénomène d'étalement dans le temps.

1. Définition d'un paquet d'ondes gaussien

Considérons, dans un modèle à une dimension, une particule libre $[V(x) \equiv 0]$ dont la fonction d'onde à l'instant $t = 0$ s'écrit :

$$\psi(x,0) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2}\, \mathrm{e}^{ikx}\, \mathrm{d}k \tag{1}$$

Ce paquet d'ondes est obtenu par superposition d'ondes planes e^{ikx} avec des coefficients :

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} g(k,0) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}}\, \mathrm{e}^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} \tag{2}$$

qui correspondent à une fonction de Gauss, centrée en $k = k_0$ (et multipliée par un coefficient numérique destiné à normer la fonction d'onde) ; c'est pourquoi le paquet d'ondes (1) est appelé gaussien.

Dans les calculs qui suivent, nous rencontrerons à plusieurs reprises des intégrales du type :

$$I(\alpha,\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\alpha^2(\xi+\beta)^2}\, \mathrm{d}\xi \tag{3}$$

où α et β sont des nombres complexes [pour que l'intégrale (3) converge, il faut que Re $\alpha^2 > 0$]. La méthode des résidus permet de montrer que cette intégrale ne dépend pas de β :

$$I(\alpha,\beta) = I(\alpha,0) \tag{4}$$

et que, lorsque la condition $-\pi/4 < \text{Arg}\,\alpha < +\pi/4$ est vérifiée (ce qui est toujours possible si Re $\alpha^2 > 0$), $I(\alpha,0)$ est donnée par :

$$I(\alpha,0) = \frac{1}{\alpha}\, I(1,0) \tag{5}$$

Il ne reste maintenant plus qu'à évaluer $I(1,0)$, ce qui peut être fait de manière classique grâce à une intégrale double dans le plan xOy et un passage en coordonnées polaires :

$$I(1,0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\xi^2}\, \mathrm{d}\xi = \sqrt{\pi} \tag{6}$$

Nous avons donc :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\alpha^2(\xi+\beta)^2}\, \mathrm{d}\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \tag{7}$$

avec : $-\pi/4 < \text{Arg}\,\alpha < +\pi/4$.

Calculons maintenant $\psi(x,0)$. Pour cela, regroupons, dans les exposants de (1), les termes qui dépendent de k dans un carré parfait, en les écrivant sous la forme :

$$-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2 + ikx = -\frac{a^2}{4}\left[k - k_0 - \frac{2ix}{a^2}\right]^2 + ik_0x - \frac{x^2}{a^2} \tag{8}$$

On peut alors utiliser (7) qui donne :

$$\psi(x,0) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{ik_0x}\, \mathrm{e}^{-x^2/a^2} \tag{9}$$

Nous retrouvons bien que la transformée de Fourier d'une fonction gaussienne est aussi gaussienne (*cf.* Appendice I).

A l'instant $t = 0$, la densité de probabilité de la particule est donc donnée par :

$$|\psi(x,0)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}}\, \mathrm{e}^{-2x^2/a^2} \tag{10}$$

La courbe représentant $|\psi(x,0)|^2$ est la classique courbe en cloche. Le centre du paquet d'ondes [maximum de $|\psi(x,0)|^2$] est situé au point $x = 0$; c'est bien ce que l'on aurait trouvé en appliquant la formule générale (C-16) du Chapitre I puisque, dans ce cas particulier, la fonction $g(k)$ est réelle.

2. Calcul de Δx et Δp ; relation de Heisenberg

Il est commode, lorsque l'on étudie une fonction de Gauss $f(x) = \mathrm{e}^{-x^2/b^2}$, de définir de façon précise sa largeur Δx par :

$$\Delta x = \frac{b}{\sqrt{2}} \tag{11}$$

Lorsque x varie de 0 à $\pm\, \Delta x$, $f(x)$ est réduite dans un rapport $\sqrt{e}$; cette définition, qui est bien sûr arbitraire, a l'avantage de coïncider avec celle de “l'écart quadratique moyen” de la variable x (*cf.* Chap. III, § C-5).

Avec cette convention, on peut calculer la largeur Δx du paquet d'ondes (10), qui vaut :

$$\Delta x = \frac{a}{2} \tag{12}$$

On peut procéder de même pour calculer la largeur Δk, puisque $|g(k,0)|^2$ est aussi une fonction gaussienne, ce qui donne :

$$\Delta k = \frac{1}{a} \tag{13-a}$$

ou encore :

$$\Delta p = \frac{\hbar}{a} \tag{13-b}$$

Nous obtenons donc :

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2} \tag{14}$$

résultat qui est bien compatible avec la relation de Heisenberg (relation d'incertitude).

3. Evolution du paquet d'ondes

3-a. Calcul de $\psi(x,t)$

Pour calculer la fonction d'onde $\psi(x,t)$ à l'instant t, il suffit d'utiliser la formule générale (C-6) du Chapitre I, qui donne la fonction d'onde d'une particule libre ; nous obtenons :

$$\psi(x,t) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2}\ \mathrm{e}^{i[kx-\omega(k)t]}\ \mathrm{d}k \tag{15}$$

avec $\omega(k) = \dfrac{\hbar k^2}{2m}$ (loi de dispersion pour une particule libre). Nous allons voir qu'à l'instant t, le paquet d'ondes reste encore gaussien. En effet, on peut transformer l'expression (15) en regroupant, comme plus haut, en un carré parfait tous les termes qui dépendent de k dans l'argument des exponentielles ; on peut alors utiliser (7), et il vient :

$$\psi(x,t) = \left(\frac{2a^2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{\mathrm{e}^{i\varphi}}{\left(a^4 + \dfrac{4\hbar^2 t^2}{m^2}\right)^{1/4}} \mathrm{e}^{ik_0 x} \exp\left\{ -\frac{\left[x - \dfrac{\hbar k_0}{m} t\right]^2}{a^2 + \dfrac{2i\hbar t}{m}} \right\} \tag{16-a}$$

où φ est réel et indépendant de x :

$$\varphi = -\,\theta - \frac{\hbar k_0^2}{2m}\, t \quad \text{avec} \quad \text{tg}\ 2\theta = \frac{2\hbar t}{ma^2} \tag{16-b}$$

Calculons la densité de probabilité $|\psi(x,t)|^2$ de la particule à l'instant t ; nous obtenons :

$$|\psi(x,t)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \frac{1}{\sqrt{1 + \dfrac{4\hbar^2 t^2}{m^2 a^4}}} \exp\left\{ -\frac{2a^2 \left(x - \dfrac{\hbar k_0}{m} t\right)^2}{a^4 + \dfrac{4\hbar^2 t^2}{m^2}} \right\} \tag{17}$$

Montrons que la norme du paquet d'ondes, $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 \,\mathrm{d}x$, ne dépend pas du temps (nous verrons dans le Chapitre III que cette propriété résulte de l'hermiticité de l'hamiltonien H de la particule). On pourrait dans ce but utiliser encore (7) pour intégrer l'expression (17) de $-\infty$ à $+\infty$. Il est plus rapide de remarquer sur l'expression (15) que la transformée de Fourier de $\psi(x,t)$ est donnée par :

$$g(k,t) = \mathrm{e}^{-iw(k)t}\, g(k,0) \tag{18}$$

$g(k,t)$ a donc évidemment la même norme que $g(k,0)$. Or l'égalité de Parseval-Plancherel nous indique que $\psi(x,t)$ et $g(k,t)$ ont même norme, de même que $\psi(x,0)$ et $g(k,0)$. On en déduit que $\psi(x,t)$ est normée comme $\psi(x,0)$.

3-b. Vitesse de déplacement du paquet d'ondes

On voit sur (17) que la densité de probabilité $|\psi(x,t)|^2$ est une fonction de Gauss, centrée en $x = V_0 t$, où la vitesse V_0 est définie par :

$$V_0 = \frac{\hbar k_0}{m} \tag{19}$$

Ce résultat est bien celui que permettait de prévoir l'expression générale (C-32) du Chapitre I, qui donne la vitesse de groupe V_G.

3-c. Etalement du paquet d'ondes

Reprenons la formule (17) ; la largeur $\Delta x(t)$ du paquet d'ondes à l'instant t vaut, d'après la définition (11) :

$$\Delta x(t) = \frac{a}{2}\sqrt{1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2 a^4}} \tag{20}$$

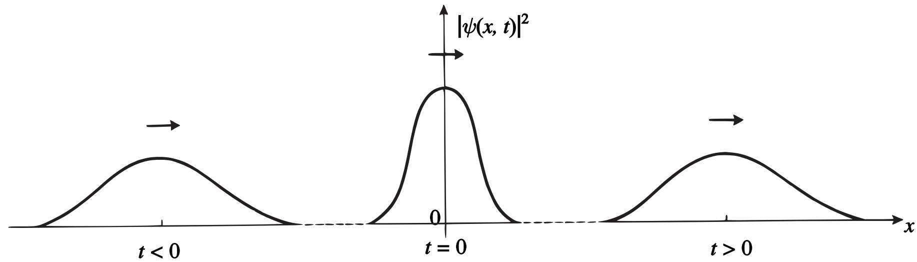


FIGURE *1 – Aux instants t négatifs, le paquet d'ondes gaussien se propage en diminuant de largeur. A l'instant $t = 0$, c'est un paquet d'ondes "minimum" : le produit $\Delta x.\Delta p$ vaut $\hbar/2$. Puis, pour $t > 0$, le paquet d'ondes s'étale à nouveau, en même temps qu'il se propage.*

Nous voyons (*cf.* Fig. 1) que l'évolution du paquet d'ondes ne se réduit pas à un simple déplacement à la vitesse V_0 ; le paquet d'ondes subit en outre une déformation. Lorsque t croît de $-\infty$ à 0, la largeur du paquet d'ondes diminue, pour devenir minimale à $t = 0$; puis, lorsque t continue à croître, $\Delta x(t)$ augmente indéfiniment (étalement du paquet d'ondes).

On remarque sur (17) que la hauteur du paquet d'ondes varie elle aussi, mais en sens contraire à la largeur, de façon à maintenir constante la norme de $\psi(x,t)$.

Les propriétés de la fonction $g(k,t)$ sont toutes différentes. En effet, [*cf.* formule (18)] :

$$|g(k,t)| = |g(k,0)| \tag{21}$$

Donc, l'impulsion moyenne du paquet d'ondes ($\hbar k_0$) et sa dispersion en impulsion ($\hbar\Delta k$) ne varient pas au cours du temps. Nous verrons plus loin (*cf.* Chap. III) que ceci provient du fait que l'impulsion est une constante du mouvement pour une particule libre. Physiquement, on comprend bien que, la particule libre ne rencontrant aucun obstacle, la répartition en impulsion ne puisse pas changer.

L'existence d'une dispersion en impulsion $\Delta p = \hbar\,\Delta k = \hbar/a$ signifie que la vitesse de la particule n'est connue qu'à $\Delta v = \dfrac{\Delta p}{m} = \dfrac{\hbar}{ma}$ près. Imaginons un ensemble de particules classiques partant à l'instant $t = 0$ du point $x = 0$, avec une dispersion de vitesse égale à Δv ; à l'instant t, la dispersion de leurs positions sera $\delta x_{cl} = \Delta v\,|t| = \dfrac{\hbar\,|t|}{ma}$; cette dispersion croît linéairement avec t, comme le montre la Figure 2. Traçons sur le même graphique la courbe qui donne l'évolution dans le temps de $\Delta x(t)$; lorsque t devient infini, $\Delta x(t)$ se confond pratiquement avec δx_{cl} [la branche d'hyperbole qui représente $\Delta x(t)$ admet pour asymptotes les droites qui correspondent à δx_{cl}]. On peut donc dire que, lorsque t est très grand, il existe une interprétation quasi-classique de la largeur Δx. Par contre, lorsque t tend vers 0, $\Delta x(t)$ prend des valeurs qui diffèrent de plus en plus de δx_{cl}. En effet, la particule quantique doit constamment satisfaire la relation d'incertitude de Heisenberg $\Delta x \cdot \Delta p \geqslant \hbar/2$ qui, comme Δp est fixé, impose une limite inférieure à Δx. C'est bien ce que l'on constate sur la Figure 2.

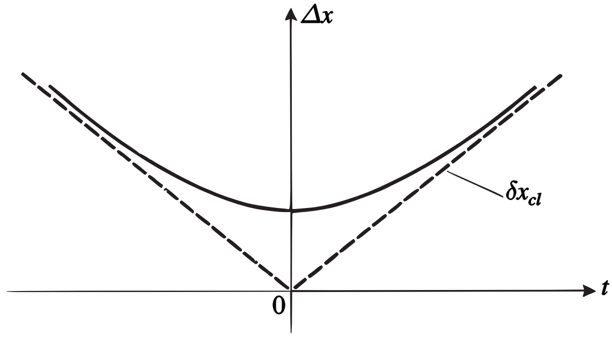


Figure 2 – *Variations au cours du temps de la largeur Δx du paquet d'ondes de la Figure 1. Pour t grand, Δx tend vers la dispersion δx_{cl} des positions d'un ensemble de particules classiques qui seraient toutes parties, à l'instant $t = 0$, de $x = 0$ avec une dispersion de vitesses $\Delta p/m$.*

Remarques :

(i) L'étalement des paquets d'ondes libres est un phénomène général, qui ne se limite pas au cas particulier étudié ici. On peut montrer que, pour un paquet d'ondes libre quelconque, les variations dans le temps de sa largeur ont l'allure représentée sur la Figure 2 (*cf.* exercice 4 du Complément L_{III}).

(ii) Dans le Chapitre I, un raisonnement simple nous a conduits en (C-17) à $\Delta x \cdot \Delta k \simeq 1$, sans faire d'hypothèse particulière sur $g(k)$, à part celle que $g(k)$ présente un pic de largeur Δk dont l'allure est celle de la Figure 3 du Chapitre I (ce qui est effectivement le cas dans ce complément). Comment est-il alors possible d'obtenir $\Delta x \cdot \Delta k \gg 1$, par exemple pour un paquet d'ondes gaussien lorsque t est grand ?

Bien sûr, cette contradiction n'est qu'apparente. Dans le Chapitre I, pour trouver $\Delta x \cdot \Delta k \simeq 1$, nous avons supposé en (C-13) que l'argument $\alpha(k)$ de $g(k)$ peut être approximé dans le domaine Δk par une fonction linéaire. Nous avons donc fait implicitement une hypothèse supplémentaire, celle que les termes non linéaires donnent dans le domaine Δk une contribution négligeable à la phase de $g(k)$; par exemple, pour les termes du deuxième ordre en $(k - k_0)$, il faut que :

$$\Delta k^2 \left[\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}k^2}\right]_{k=k_0} \ll 2\pi \qquad (22)$$

Si, au contraire, la phase $\alpha(k)$ ne peut pas être approximée dans le domaine Δk par une fonction linéaire avec une erreur très inférieure à 2π, on trouve effectivement en reprenant les raisonnements du Chapitre I que le paquet d'ondes est plus large que ne le prévoit (C-17).

Dans le cas du paquet d'ondes gaussien étudié dans ce complément, on a $\Delta k \simeq \frac{1}{a}$ et $\alpha(k) = -\frac{\hbar k^2}{2m}\, t$; par suite, la condition (22) s'écrit $\left(\frac{1}{a}\right)^2 \frac{\hbar t}{m} \ll 2\pi$; on vérifie bien sur (20) que, tant que cette condition est réalisée, le produit $\Delta x \cdot \Delta k$ vaut approximativement 1.

Complément H_I

Etats stationnaires d'une particule dans des potentiels carrés à une dimension

Nous avons vu dans le Chapitre I (*cf.* § D-2), l'intérêt qu'il y a à étudier le mouvement d'une particule dans un "potentiel carré" dont les variations spatiales rapides pour certaines valeurs de x introduisent des effets purement quantiques. L'allure des fonctions d'onde associées aux états stationnaires de la particule a été devinée grâce à une analogie optique qui nous a permis de comprendre très simplement comment apparaissent ces effets physiques nouveaux.

Dans ce complément, nous donnons le principe du calcul quantitatif des états stationnaires de la particule, les résultats de ce calcul dans un certain nombre de cas simples, et nous discutons physiquement ces résultats. Nous nous limitons à des modèles à une dimension (*cf.* Complément F_I).

1. Comportement d'une fonction d'onde stationnaire $\varphi(x)$

1-a. Régions où l'énergie potentielle est constante

Dans le cas d'un potentiel carré, $V(x)$ est une fonction constante $V(x) = V$ dans certaines régions de l'espace. Dans une telle région, l'équation (D-8) du Chapitre I s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\,\varphi(x) = 0 \tag{1}$$

Nous allons distinguer plusieurs cas :

(i) $E > V$

Introduisons la constante k positive, définie par

$$E - V = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{2}$$

La solution de l'équation (1) s'écrit alors :

$$\varphi(x) = A\,\mathrm{e}^{ikx} + A'\,\mathrm{e}^{-ikx} \tag{3}$$

où A et A' sont des constantes complexes.

(ii) $E < V$

Cette condition correspond aux régions de l'espace qui seraient interdites par les lois de la mécanique classique. Dans ce cas, nous introduisons la constante ρ positive définie par :

$$V - E = \frac{\hbar^2 \rho^2}{2m} \tag{4}$$

et la solution de (1) s'écrit :

$$\varphi(x) = B\,\mathrm{e}^{\rho x} + B'\,\mathrm{e}^{-\rho x} \tag{5}$$

où B et B' sont des constantes complexes.

(iii) $E = V$. Dans ce cas particulier, $\varphi(x)$ est une fonction linéaire de x.

1-b. Comportement de $\varphi(x)$ en un point où l'énergie potentielle est discontinue

Quel est le comportement de la fonction d'onde en un point $x = x_1$ où le potentiel $V(x)$ est discontinu ? On pourrait penser a priori qu'en ce point, la fonction d'onde $\varphi(x)$ a un comportement singulier et que, par exemple, elle aussi présente une discontinuité. Le but de ce paragraphe est de montrer qu'il n'en est rien : $\varphi(x)$ et $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$ sont continues, et ce n'est que la dérivée seconde $\mathrm{d}^2\varphi/\mathrm{d}x^2$ qui est discontinue en $x = x_1$.

Sans en donner de démonstration rigoureuse, cherchons à comprendre cette propriété. Pour cela, rappelons qu'un potentiel carré doit être considéré (*cf.* Chap. I, § D-2-a) comme la limite, lorsque $\varepsilon \longrightarrow 0$, d'un potentiel $V_\varepsilon(x)$ égal à $V(x)$ hors de l'intervalle $[x_1 - \varepsilon, x_1 + \varepsilon]$, et variant de manière continue dans cet intervalle. Considérons alors l'équation :

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\varphi_\varepsilon(x) + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V_\varepsilon(x)]\varphi_\varepsilon(x) = 0 \tag{6}$$

où $V_\varepsilon(x)$ est supposé borné indépendamment de ε dans l'intervalle $[x_1 - \varepsilon, x_1 + \varepsilon]$. Prenons une solution $\varphi_\varepsilon(x)$ qui, pour $x < x_1 - \varepsilon$, coïncide avec une solution donnée de (1). Le problème est de montrer que, quand $\varepsilon \longrightarrow 0$, $\varphi_\varepsilon(x)$ tend vers une fonction $\varphi(x)$ continue et dérivable en $x = x_1$. Admettons que $\varphi_\varepsilon(x)$ reste bornée, quel que soit ε, au voisinage de $x = x_1$ [1] ; physiquement, ceci signifie que la densité de probabilité reste finie. Intégrons alors (6) entre $x_1 - \eta$ et $x_1 + \eta$; nous obtenons :

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_\varepsilon}{\mathrm{d}x}(x_1 + \eta) - \frac{\mathrm{d}\varphi_\varepsilon}{\mathrm{d}x}(x_1 - \eta) = \frac{2m}{\hbar^2}\int_{x_1-\eta}^{x_1+\eta}[V_\varepsilon(x) - E]\,\varphi_\varepsilon(x)\,\mathrm{d}x \tag{7}$$

A la limite où $\varepsilon \longrightarrow 0$, la fonction à intégrer au second membre de cette expression reste bornée d'après la propriété que nous avons admise plus haut ; par conséquent, si l'on fait tendre ensuite η vers zéro, l'intégrale tend également vers zéro, et :

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}(x_1 + \eta) - \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}(x_1 - \eta) \underset{\eta \to 0}{\longrightarrow} 0 \tag{8}$$

1. Ce point pourrait être démontré mathématiquement à partir des propriétés de l'équation différentielle (1).

A la limite, $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$ est donc continue en $x = x_1$, ainsi que $\varphi(x)$ (primitive d'une fonction continue). Par contre, $\mathrm{d}^2\varphi/\mathrm{d}x^2$ est discontinue, et, comme on peut le voir directement sur (1), effectue en $x = x_1$ un saut égal à $\frac{2m}{\hbar^2}\,\varphi(x_1)\,\sigma_V$ [où σ_V représente le saut de $V(x)$ en $x = x_1$].

Remarque :

Il est essentiel, dans le raisonnement qui vient d'être fait, que $V_\varepsilon(x)$ reste borné. Dans certains exercices du Complément $\mathrm{K_I}$, par exemple, on considère le cas où $V(x) = \alpha\,\delta(x)$, fonction non bornée, mais dont l'intégrale reste finie ; dans ce cas, $\varphi(x)$ reste continue, mais $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$ ne l'est plus.

1-c. Principe du calcul

La marche à suivre pour déterminer les états stationnaires dans un “potentiel carré” est donc la suivante : dans toutes les régions où $V(x)$ est constant, on écrit $\varphi(x)$ sous celle des deux formes (3) ou (5) qui convient ; on “raccorde” ensuite ces fonctions en imposant la continuité de $\varphi(x)$ et de $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$ aux points où $V(x)$ est discontinu.

2. Étude de certains cas simples

Effectuons maintenant le calcul quantitatif des états stationnaires, mené suivant la méthode décrite ci-dessus, pour toutes les formes de $V(x)$ envisagées dans le § D-2-c du Chapitre I ; nous pourrons ainsi nous assurer que la forme des solutions est bien celle que l'analogie optique nous a permis de prévoir.

2-a. Marches de potentiel

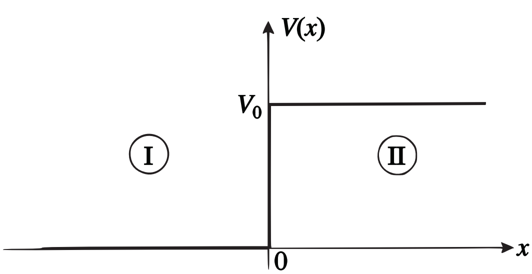


FIGURE *1 – Marche de potentiel.*

α. Cas où $E > V_0$; réflexion partielle

Posons :

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = k_1 \tag{9}$$

$$\sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}} = k_2 \tag{10}$$

La solution de (1) a la forme (3) dans les deux régions I ($x < 0$) et II ($x > 0$) :

$$\varphi_{\mathrm{I}}(x) = A_1 \, \mathrm{e}^{ik_1 x} + A_1' \, \mathrm{e}^{-ik_1 x} \tag{11}$$

$$\varphi_{\mathrm{II}}(x) = A_2 \, \mathrm{e}^{ik_2 x} + A_2' \, \mathrm{e}^{-ik_2 x} \tag{12}$$

L'équation (1) étant homogène, la méthode de calcul du § 1-c ne peut permettre de déterminer que les rapports A_1'/A_1, A_2/A_1 et A_2'/A_1. En fait, les deux conditions de raccordement en $x = 0$ ne suffisent pas à déterminer ces trois rapports. C'est pourquoi nous prendrons $A_2' = 0$, ce qui revient à se limiter au cas d'une particule incidente provenant de $x = -\infty$. Les conditions de raccordement donnent alors :

$$\frac{A_1'}{A_1} = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \tag{13}$$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \tag{14}$$

La fonction $\varphi_{\mathrm{I}}(x)$ est la superposition de deux ondes : la première (terme en A_1) correspond à une particule incidente, d'impulsion $p = \hbar k_1$, se propageant de gauche à droite ; la seconde (terme en A_1') à une particule réfléchie, d'impulsion $-\hbar k_1$, se propageant en sens opposé à la précédente. Comme nous avons pris $A_2' = 0$, $\varphi_{\mathrm{II}}(x)$ ne comprend qu'une onde, associée à une particule transmise. Nous verrons au Chapitre III (*cf.* § D-1-c-β) comment on peut, grâce à la notion de courant de probabilité, définir les coefficients de transmission T et de réflexion R de la marche de potentiel (voir également le § 2 du Complément B_{III}) : ces coefficients donnent les probabilités pour que la particule, arrivant de $x = -\infty$, franchisse la marche de potentiel en $x = 0$, ou retourne en arrière. Nous trouverons ainsi :

$$R = \left| \frac{A_1'}{A_1} \right|^2 \tag{15}$$

et, pour T [2] :

$$T = \frac{k_2}{k_1} \left| \frac{A_2}{A_1} \right|^2 \tag{16}$$

Compte tenu de (13) et (14), il vient alors :

$$R = 1 - \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \tag{17}$$

$$T = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \tag{18}$$

On vérifie aisément que $R + T = 1$: il est certain que la particule est soit transmise, soit réfléchie. Contrairement aux prévisions de la mécanique classique, la particule incidente a une probabilité non nulle de revenir en arrière ; ce point a été expliqué

2. L'origine physique du facteur k_2/k_1 qui apparaît dans T est discutée au § 2 du Complément J_{I}.

au Chapitre I en s'appuyant sur une analogie optique, et en considérant la réflexion d'une onde lumineuse sur un dioptre plan (avec $n_1 > n_2$). On sait d'ailleurs en optique qu'une telle réflexion se fait sans retard de phase ; effectivement, les égalités (13) et (14) indiquent que les rapports A_1'/A_1 et A_2/A_1 sont réels. Donc, la particule quantique ne subit aucun retard à sa réflexion ou à sa transmission (*cf.* Complément J_I, § 2). Enfin, on vérifie aisément à partir de (9), (10) et (18) que, si $E \gg V_0$, on a $T \simeq 1$: lorsque la particule a une énergie suffisamment grande pour rendre négligeable la hauteur de la marche de potentiel, elle franchit cette marche comme si elle n'existait pas.

β. *Cas où $E < V_0$; réflexion totale*

On remplace alors (10) et (12) par :

$$\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} = \rho_2 \tag{19}$$

$$\varphi_{II}(x) = B_2 \, e^{\rho_2 x} + B_2' \, e^{-\rho_2 x} \tag{20}$$

Pour que la solution reste bornée lorsque $x \longrightarrow +\infty$, il faut que :

$$B_2 = 0 \tag{21}$$

Les conditions de raccordement en $x = 0$ donnent dans ce cas :

$$\frac{A_1'}{A_1} = \frac{k_1 - i\rho_2}{k_1 + i\rho_2} \tag{22}$$

$$\frac{B_2'}{A_1} = \frac{2k_1}{k_1 + i\rho_2} \tag{23}$$

Le coefficient de réflexion R vaut alors :

$$R = \left| \frac{A_1'}{A_1} \right|^2 = \left| \frac{k_1 - i\rho_2}{k_1 + i\rho_2} \right|^2 = 1 \tag{24}$$

Comme en mécanique classique, la particule est donc toujours réfléchie (réflexion totale). Toutefois, il existe une différence importante, déjà signalée au Chapitre I : du fait de l'existence de l'onde évanescente $e^{-\rho_2 x}$, la particule a une probabilité de présence non nulle dans la région de l'espace qui, classiquement, lui serait interdite ; cette probabilité décroît exponentiellement en fonction de x et devient négligeable lorsque x est supérieur à la "portée" $1/\rho_2$ de l'onde évanescente. Remarquons également que le coefficient A_1'/A_1 est complexe ; il apparaît lors de la réflexion un certain déphasage qui, physiquement, est dû au retard que prend la particule en pénétrant dans la région $x > 0$ (*cf.* Complément J_I, § 1 et également B_{III}, § 3). Ce déphasage est analogue à celui qui apparaît lors de la réflexion de la lumière sur un milieu de type métallique ; par contre, il n'a pas d'analogue en mécanique classique.

Remarque :

Lorsque $V_0 \longrightarrow +\infty$, $\rho_2 \longrightarrow +\infty$, de sorte que (22) et (23) entraînent que :

$$\begin{cases} A'_1 \longrightarrow -A_1 \\ B'_2 \longrightarrow 0 \end{cases} \tag{25}$$

Dans la région $x > 0$ l'onde, dont la portée décroît indéfiniment, tend vers zéro. Comme $(A_1 + A'_1) \longrightarrow 0$, la fonction d'onde $\varphi(x)$ s'annule en $x = 0$, de sorte qu'elle reste continue en ce point ; par contre sa dérivée, qui passe brusquement de la valeur $2ikA_1$ à la valeur zéro, n'est plus continue. Ceci est dû au fait que le saut de potentiel étant infini en $x = 0$, l'intégrale de (7) ne tend plus vers zéro lorsque η tend vers 0.

2-b. Barrières de potentiel

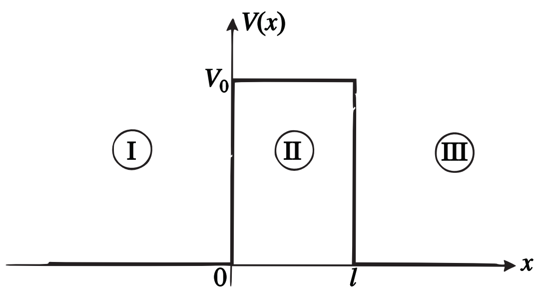


FIGURE 2 – *Barrière carrée de potentiel.*

α. *Cas où $E > V_0$; résonances*[3]

Avec les notations (9) et (10), on trouve dans les trois régions I ($x < 0$), II ($0 < x < l$) et III ($x > l$) – voir Fig. 2 :

$$\varphi_{\text{I}}(x) = A_1\, e^{ik_1x} + A'_1\, e^{-ik_1x} \tag{26-a}$$

$$\varphi_{\text{II}}(x) = A_2\, e^{ik_2x} + A'_2\, e^{-ik_2x} \tag{26-b}$$

$$\varphi_{\text{III}}(x) = A_3\, e^{ik_1x} + A'_3\, e^{-ik_1x} \tag{26-c}$$

Prenons, comme plus haut, $A'_3 = 0$ (particule incidente venant de $x = -\infty$). Les conditions de raccordement en $x = l$ donnent alors A_2 et A'_2 en fonction de A_3, celles de raccordement en $x = 0$ A_1 et A'_1 en fonction de A_2 et A'_2, et par suite de A_3 ; on trouve ainsi :

$$\begin{aligned} A_1 &= \left[\cos k_2 l - i\frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1k_2}\sin k_2 l\right] e^{ik_1l}\, A_3 \\ A'_1 &= i\frac{k_2^2 - k_1^2}{2k_1k_2}\sin k_2 l\; e^{ik_1l}\, A_3 \end{aligned} \tag{27}$$

3. V_0 peut d'ailleurs être soit positif (cas d'une barrière de potentiel comme celle qui est représentée sur la Figure 2), soit négatif (puits de potentiel).

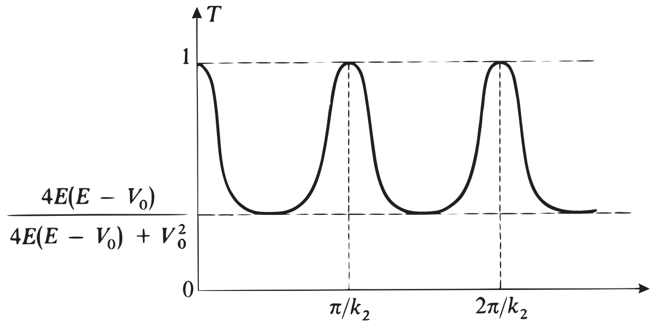


FIGURE 3 – *Variations du coefficient de transmission T de la barrière en fonction de sa largeur l (la hauteur V_0 de la barrière et l'énergie de la particule sont fixées). Il apparaît des résonances chaque fois que l est un multiple entier de la demi-longueur d'onde π/k_z dans la région II.*

A_1'/A_1 et A_3/A_1 permettent de calculer les coefficients de réflexion R et de transmission T de la barrière, qui valent ici :

$$R = \left|\frac{A_1'}{A_1}\right|^2 = \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 l}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 l} \tag{28-a}$$

$$T = \left|\frac{A_3}{A_1}\right|^2 = \frac{4k_1^2 k_2^2}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 l} \tag{28-b}$$

On vérifie alors facilement que $R + T = 1$. Compte tenu de (9) et (10), il vient :

$$T = \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2\left[\sqrt{2m(E - V_0)}\, l/\hbar\right]} \tag{29}$$

Les variations en fonction de l du coefficient de transmission T sont représentées sur la Figure 3 (E et V_0 étant fixés) : T oscille de manière périodique entre sa valeur minimale, $\left[1 + \dfrac{V_0^2}{4E(E - V_0)}\right]^{-1}$, et sa valeur maximale, qui est 1. La fonction ainsi obtenue est l'analogue de celle qui décrit la transmission d'un interféromètre de Pérot-Fabry ; comme en optique, les résonances (obtenues lorque $T = 1$, c'est-à-dire $k_2 l = n\pi$) correspondent aux valeurs de l qui sont des multiples entiers de la demi longueur d'onde de la particule dans la région II. Lorsque $E > V_0$, la réflexion de la particule sur chacune des discontinuités de potentiel se fait sans déphasage de la fonction d'onde (*cf.* § 2-a-α) ; c'est pourquoi la condition de résonance $k_2 l = n\pi$ correspond aux valeurs de l pour lesquelles il peut s'établir dans la région II un système d'ondes stationnaires. Au contraire, loin des résonances, les diverses ondes réfléchies en $x = 0$ et $x = l$ se détruisent par interférence, de sorte que les valeurs de la fonction d'onde sont faibles. Une étude de la propagation d'un paquet d'ondes (analogue à celle du Complément J_I) montrerait que, si la condition de résonance est satisfaite, le paquet d'ondes passe un temps relativement long dans la région II : ce phénomène est appelé en mécanique quantique *résonance de diffusion*.

β. Cas où $E < V_0$; effet tunnel

Il faut alors remplacer (26-b) par (20), ρ_2 étant toujours donné par (19). Les conditions de raccordement en $x = 0$ et $x = l$ permettent de calculer le coefficient de transmission de la barrière. En fait, il est inutile de recommencer les calculs : il suffit de remplacer, dans les égalités obtenues au § 2-b-α précédent, k_2 par $-i\rho_2$. Il vient alors :

$$T = \left|\frac{A_3}{A_1}\right|^2 = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \,\mathrm{sh}^2\left[\sqrt{2m(V_0 - E)}\, l/\hbar\right]} \tag{30}$$

avec, bien sûr, $R = 1 - T$; lorsque $\rho_2 l \gg 1$, on a :

$$T \simeq \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2}\,\mathrm{e}^{-2\rho_2 l} \tag{31}$$

Nous avons déjà vu au Chapitre I pourquoi, contrairement aux prédictions classiques, la particule a une probabilité non nulle de franchir la barrière de potentiel : la fonction d'onde dans la région II n'est pas nulle, mais a le comportement d'une "onde évanescente" de portée $1/\rho_2$; lorsque $l \lesssim 1/\rho_2$, la particule a une probabilité importante de traverser la barrière par "effet tunnel". Cet effet a, en physique, de nombreuses applications : inversion de la molécule d'ammoniac (*cf.* Complément G_{IV}, diode tunnel, effet Josephson, désintégration α de certains noyaux, etc.

Pour un électron, la portée de l'onde évanescente est :

$$\left(\frac{1}{\rho_2}\right)_{el} \simeq \frac{1{,}96}{\sqrt{V_0 - E}}\ \text{Å} \tag{32}$$

où E et V_0 sont exprimés en électrons-volts [cette formule s'obtient immédiatement en remplaçant, dans la relation (8) du Complément A_I, $\lambda = 2\pi/k$ par $2\pi/\rho_2$]. Considérons alors un électron, d'énergie 1 eV, rencontrant une barrière telle que : $V_0 = 2$ eV, $l = 1$ Å ; la portée de l'onde évanescente est alors 1,96 Å, c'est-à-dire de l'ordre de l : l'électron doit alors avoir une probabilité importante de franchir la barrière. Effectivement, la formule (30) donne dans ce cas :

$$T \simeq 0{,}78 \tag{33}$$

Le résultat quantique est radicalement différent du résultat classique : l'électron a environ 8 chances sur 10 de traverser la barrière.

Supposons maintenant que la particule incidente soit un proton (dont la masse est approximativement 1 840 fois celle de l'électron). La portée $1/\rho_2$ devient alors :

$$\left(\frac{1}{\rho_2}\right)_{pr} \simeq \frac{1{,}96}{\sqrt{1\,840(V_0 - E)}}\ \text{Å} \simeq \frac{4{,}6}{\sqrt{V_0 - E}}\ 10^{-2}\ \text{Å} \tag{34}$$

Si nous conservons les mêmes valeurs : $E = 1$ eV, $V_0 = 2$ eV, $l = 1$Å , nous nous trouvons dans le cas où la portée $1/\rho_2$ est très inférieure à l ; la formule (31) donne alors :

$$T \simeq 4 \times 10^{-19} \tag{35}$$

Dans ces conditions, la probabilité pour que le proton franchisse la barrière de potentiel est négligeable. A plus forte raison, si nous appliquions (31) à des objets macroscopiques, nous trouverions des probabilités tellement faibles qu'elles ne peuvent jouer aucun rôle dans les phénomènes physiques.

2-c. Etats liés ; puits carré de potentiel

α. Puits de profondeur finie

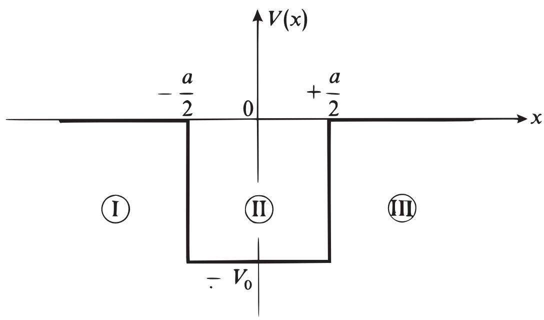


FIGURE *4* – *Puits carré de potentiel.*

Nous nous limiterons ici à l'étude du cas $-V_0 < E < 0$ (le cas $E > 0$ étant incorporé dans les calculs du paragraphe 2-b-α précédent).

Dans les régions I $\left(x < -\frac{a}{2}\right)$, II $\left(-\frac{a}{2} \leqslant x \leqslant \frac{a}{2}\right)$, III $\left(x > \frac{a}{2}\right)$, voir Fig. 4, on a respectivement :

$$\varphi_{\mathrm{I}}(x) = B_1\,\mathrm{e}^{\rho x} + B_1'\,\mathrm{e}^{-\rho x} \tag{36-a}$$

$$\varphi_{\mathrm{II}}(x) = A_2\,\mathrm{e}^{ikx} + A_2'\,\mathrm{e}^{-ikx} \tag{36-b}$$

$$\varphi_{\mathrm{III}}(x) = B_3\,\mathrm{e}^{\rho x} + B_3'\,\mathrm{e}^{-\rho x} \tag{36-c}$$

avec

$$\rho = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{37}$$

$$k = \sqrt{\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}} \tag{38}$$

Comme $\varphi(x)$ doit être bornée dans la région I, il faut que :

$$B_1' = 0 \tag{39}$$

Les conditions de raccordement en $x = -\frac{a}{2}$ donnent alors :

$$A_2 = \mathrm{e}^{(-\rho+ik)a/2}\,\frac{\rho+ik}{2ik}\,B_1$$

$$A_2' = -\,\mathrm{e}^{-(\rho+ik)a/2}\,\frac{\rho-ik}{2ik}\,B_1 \tag{40}$$

et celles de raccordement en $x = a/2$:

$$\frac{B_3}{B_1} = \frac{\mathrm{e}^{-\rho a}}{4ik\rho}\left[(\rho+ik)^2\,\mathrm{e}^{ika} - (\rho-ik)^2\,\mathrm{e}^{-ika}\right]$$

$$\frac{B_3'}{B_1} = \frac{\rho^2+k^2}{2k\rho}\sin ka \tag{41}$$

Mais $\varphi(x)$ doit être aussi bornée dans la région III. Il faut donc que $B_3 = 0$, c'est-à-dire :

$$\left(\frac{\rho - ik}{\rho + ik}\right)^2 = e^{2ika} \tag{42}$$

Comme ρ et k dépendent de E, l'équation (42) ne peut être satisfaite que pour certaines valeurs de E. Le fait d'imposer à $\varphi(x)$ d'être partout bornée entraîne donc la quantification de l'énergie. De manière plus précise, deux cas sont possibles :

(i) si :

$$\frac{\rho - ik}{\rho + ik} = - e^{ika} \tag{43}$$

il vient :

$$\frac{\rho}{k} = \text{tg}\left(\frac{ka}{2}\right) \tag{44}$$

Posons :

$$k_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} = \sqrt{k^2 + \rho^2} \tag{45}$$

Nous obtenons alors :

$$\frac{1}{\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} = 1 + \text{tg}^2\frac{ka}{2} = \frac{k^2 + \rho^2}{k^2} = \left(\frac{k_0}{k}\right)^2 \tag{46}$$

L'équation (43) est donc équivalente au système de deux équations :

$$\begin{cases} \left|\cos\left(\frac{ka}{2}\right)\right| = \frac{k}{k_0} & \text{(47a)} \\ \text{tg}\left(\frac{ka}{2}\right) > 0 & \text{(47b)} \end{cases}$$

Les niveaux d'énergie sont déterminés par l'intersection d'une droite, de pente $1/k_0$, avec des arcs de sinusoïde (ces derniers sont représentés en tirets longs sur la Figure 5). Nous obtenons ainsi un certain nombre de niveaux d'énergie, dont les fonctions d'onde sont paires ; en effet, si l'on reporte (43) dans (40) et (41), il est aisé de vérifier que $B_3' = B_1$ et que $A_2 = A_2'$, de sorte que $\varphi(-x) = \varphi(x)$.

(ii) si :

$$\frac{\rho - ik}{\rho + ik} = e^{ika} \tag{48}$$

un calcul du même type conduit à :

$$\begin{cases} \left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right| = \frac{k}{k_0} & \text{(49a)} \\ \text{tg}\left(\frac{ka}{2}\right) < 0 & \text{(49b)} \end{cases}$$

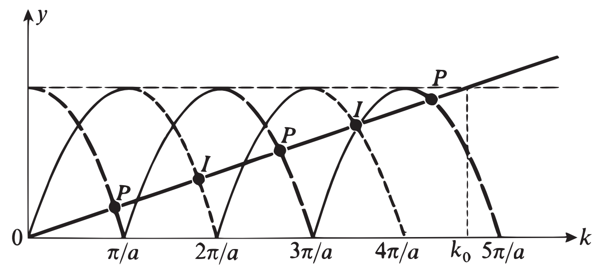


FIGURE 5 – *Résolution graphique de l'équation (42), donnant les énergies des états liés d'une particule dans un puits carré de potentiel. Dans le cas représenté sur la figure, il existe cinq états liés, trois pairs (associés aux points P de la figure), et deux impairs (points I).*

Les niveaux d'énergie sont alors déterminés par l'intersection de la même droite que plus haut avec d'autres arcs de sinusoïde (*cf.* tirets courts de la Figure 5). Les niveaux ainsi obtenus sont intercalés entre ceux trouvés en (i) ; on montre facilement que les fonctions d'onde correspondantes sont impaires.

Remarque :

Si $k_0 \leqslant \dfrac{\pi}{a}$, c'est-à-dire si :

$$V_0 \leqslant V_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \tag{50}$$

la Figure 5 montre qu'il existe un seul état lié de la particule, de fonction d'onde paire. Puis, si $V_1 \leqslant V_0 < 4V_1$, il apparaît un premier niveau impair, et ainsi de suite : lorsque V_0 augmente, il apparaît alternativement des niveaux pairs et impairs.
Si $V_0 \gg V_1$, la pente $1/k_0$ de la droite de la Figure 5 est très faible : pour les niveaux d'énergie les plus bas, on a pratiquement :

$$k = \frac{n\pi}{a} \tag{51}$$

où n est un entier, et par suite :

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - V_0 \tag{52}$$

β. Puits infiniment profond

On suppose $V(x)$ nul pour $0 < x < a$, infini partout ailleurs. Posons :

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{53}$$

D'après la remarque faite à la fin du § 2-a-β de ce complément, $\varphi(x)$ doit être nulle en-dehors de l'intervalle $[0, a]$, et continue en $x = 0$ ainsi qu'en $x = a$. Or, pour $0 \leq x \leq a$:

$$\varphi(x) = A\,\mathrm{e}^{ikx} + A'\,\mathrm{e}^{-ikx} \tag{54}$$

Comme $\varphi(0) = 0$, on en déduit que $A' = -A$, ce qui entraîne :

$$\varphi(x) = 2iA \sin kx \tag{55}$$

De plus, $\varphi(a) = 0$, de sorte que :

$$k = \frac{n\pi}{a} \tag{56}$$

où n est un entier positif quelconque. Si l'on norme la fonction (55), compte tenu de (56), on obtient alors les fonctions d'onde stationnaires :

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{57}$$

d'énergies :

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{58}$$

La quantification des niveaux d'énergies est donc, dans ce cas, particulièrement simple.

Remarques :

(i) La relation (56) exprime simplement que les états stationnaires sont déterminés par la condition que la largeur a du puits contienne un nombre entier de demi longueurs d'onde, π/k. Il n'en est pas de même lorsque le puits a une profondeur finie (*cf.* § 2-c-α précédent) ; la différence entre les deux cas provient du déphasage à la réflexion de la fonction d'onde sur une marche de potentiel (*cf.* § 2-a-β).

(ii) On peut facilement vérifier sur (51) et (52) que, si l'on fait tendre la profondeur V_0 d'un puits fini vers l'infini, on retrouve les niveaux d'énergie du puits infini.

Références et conseils de lecture :

Eisberg and Resnick (1.3), Chap. 6 ; Ayant et Belorizky (1.10), Chap. 4 ; Messiah (1.17), Chap. III ; Merzbacher (1.16), Chap. 6 ; Valentin (16.1), annexe V.

Complément J_I

Comportement d'un paquet d'ondes dans une marche de potentiel

Dans le Complément H_I, nous avons déterminé les états stationnaires d'une particule soumise à l'action de potentiels “carrés”. Dans certains cas, par exemple lorsque le potentiel a la forme d'une marche, les états stationnaires obtenus sont constitués d'ondes planes indéfinies (incidente, réfléchie et transmise). Bien sûr, comme elles ne sont pas normalisables, de telles fonctions d'onde ne peuvent pas représenter véritablement un état physique de la particule. On peut cependant les superposer linéairement pour former des paquets d'ondes normalisables. De plus, comme un tel paquet d'ondes est directement développé sur les fonctions d'onde stationnaires, son évolution au cours du temps est très simple à déterminer ; il suffit de multiplier chacun des coefficients du développement par une exponentielle imaginaire $e^{-iEt/\hbar}$ de fréquence $\dfrac{E}{h}$ bien définie (Chap. I, § D-1-b).

Nous nous proposons dans ce complément de construire de tels paquets d'ondes et d'étudier leur évolution au cours du temps, dans le cas où le potentiel présente une “marche” de hauteur V_0 comme sur la Figure 1 du Complément H_I. Nous pourrons ainsi préciser le comportement quantique de la particule lorsqu'elle arrive sur la marche de potentiel, en déterminant le mouvement et la déformation du paquet d'ondes qui lui est associé. Ceci nous permettra par ailleurs de confirmer divers résultats obtenus dans H_I à partir de l'étude des seuls états stationnaires (coefficients de réflexion et de transmission, retard à la réflexion,..).

Nous poserons :

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = k$$
$$\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} = K_0 \tag{1}$$

et, comme dans le Complément H_I, nous distinguerons deux cas, suivant que k est inférieur ou supérieur à K_0.

1. Réflexion totale : $E < V_0$

Dans ce cas, les fonctions d'onde stationnaires sont données par les formules (11) et (20) du Complément H_I (k_1 étant simplement noté ici k), les coefficients A_1, A'_1, B_2 et B'_2 de ces formules étant liés par les relations (21), (22) et (23) de H_I.

Nous allons construire un paquet d'ondes à partir de ces fonctions d'onde stationnaires, en les superposant linéairement. Nous prendrons uniquement des valeurs

de k inférieures à K_0, pour que les ondes formant le paquet subissent toutes une réflexion totale ; pour cela, la fonction $g(k)$ caractérisant le paquet d'ondes est choisie nulle pour $k > K_0$. Nous allons concentrer notre attention sur la région négative de l'axe des x, à gauche de la barrière de potentiel. Dans le Complément H_I, la relation (22) indique que les coefficients A_1 et A'_1 de l'expression (11) d'une fonction d'onde stationnaire dans cette région ont même module ; nous pouvons donc poser :

$$\frac{A'_1(k)}{A_1(k)} = \mathrm{e}^{-2i\theta(k)} \tag{2}$$

avec [*cf.* formule (19) de H_I] :

$$\operatorname{tg}\theta(k) = \frac{\sqrt{K_0^2 - k^2}}{k} \tag{3}$$

Finalement, le paquet d'ondes que nous allons considérer s'écrit, à l'instant $t = 0$ et pour x négatif :

$$\psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{K_0} \mathrm{d}k\, g(k)[\mathrm{e}^{ikx} + \mathrm{e}^{-2i\theta(k)}\mathrm{e}^{-ikx}] \tag{4}$$

Comme au § C du Chapitre I, nous supposons que $|g(k)|$ présente un pic prononcé de largueur Δk autour de la valeur $k = k_0 < K_0$.

Pour obtenir l'expression de la fonction d'onde $\psi(x,t)$ à un instant t quelconque, il suffit d'utiliser la relation générale (D-14) du Chapitre I :

$$\begin{aligned}\psi(x,t) = & \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{K_0} \mathrm{d}k\, g(k)\, \mathrm{e}^{i[kx-\omega(k)t]} \\ & + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{K_0} \mathrm{d}k\, g(k)\, \mathrm{e}^{-i[kx+\omega(k)t+2\theta(k)]}\end{aligned} \tag{5}$$

où $\omega(k) = \hbar k^2/2m$. Par construction, *cette expression est valable uniquement pour x négatif.* Son premier terme représente le paquet d'ondes incident, le second le paquet réfléchi. Pour simplifier, nous supposerons la fonction $g(k)$ réelle ; la condition de phase stationnaire (*cf.* Chap. I, § C-2) permet alors de calculer la position x_i du centre du paquet d'ondes incident : il suffit d'annuler la valeur pour $k = k_0$ de la dérivée par rapport à k de l'argument de la première exponentielle, ce qui donne :

$$x_i = t\left[\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m}\, t \tag{6}$$

De même, la position x_r du centre du paquet réfléchi s'obtient en dérivant l'argument de la deuxième exponentielle ; en différentiant l'égalité (3), on obtient :

$$\begin{aligned}[1 + \operatorname{tg}^2\theta]\, \mathrm{d}\theta &= \left[1 + \frac{K_0^2 - k^2}{k^2}\right] \mathrm{d}\theta \\ &= -\frac{\mathrm{d}k}{k^2}\sqrt{K_0^2 - k^2} - \frac{\mathrm{d}k}{\sqrt{K_0^2 - k^2}}\end{aligned} \tag{7}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{K_0^2}{k^2}\, \mathrm{d}\theta = -\frac{K_0^2}{k^2} \frac{1}{\sqrt{K_0^2 - k^2}}\, \mathrm{d}k \tag{8}$$

Il vient donc :

$$x_r = -\left[t\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} + 2\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} = -\frac{\hbar k_0}{m}\,t + \frac{2}{\sqrt{K_0^2 - k_0^2}} \tag{9}$$

Les formules (6) et (9) permettent de préciser le mouvement de la particule, localisée dans une région de faible extention Δx centrée en x_i ou en x_r.

Considérons tout d'abord ce qui se passe pour t négatif. Le centre x_i du paquet d'ondes incident se propage de gauche à droite, avec une vitesse constante $\hbar k_0/m$. D'autre part, on voit sur la formule (9) que x_r est positif, c'est-à-dire situé en-dehors de la région $x < 0$ où l'expression (5) de la fonction d'onde est valable ; ceci signifie que, pour toutes les valeurs négatives de x, les diverses ondes du deuxième terme de (5) interfèrent destructivement : *pour t négatif, il n'y a pas de paquet d'ondes réfléchi*, mais seulement un paquet d'ondes incident semblable à ceux que nous avons étudiés au § C du Chapitre I.

Le centre du paquet d'ondes incident arrive sur la barrière à l'instant $t = 0$. Pendant un certain intervalle de temps autour de $t = 0$, le paquet d'ondes est localisé dans la région $x \simeq 0$ où se trouve la barrière, et sa forme est relativement compliquée. Mais, *lorsque t est suffisamment grand*, on voit sur (6) et (9) que *c'est le paquet d'ondes incident qui a disparu*, et l'on se trouve en présence du seul paquet d'ondes réfléchi. En effet, c'est maintenant x_i qui est positif, alors que x_r est devenu négatif : les ondes du paquet incident interfèrent destructivement pour toutes les valeurs négatives de x, alors que celles du paquet réfléchi interfèrent constructivement pour $x = x_r < 0$. Le paquet d'ondes réfléchi se propage vers la gauche à la vitesse $-\hbar k_0/m$ opposée à celle du paquet incident avant qu'il ne rencontre la barrière ; sa forme est inchangée [1] (à une symétrie près). De plus, la formule (9) indique que la *réflexion a introduit un retard* τ, donné par :

$$\tau = -2\left[\frac{\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}k}{\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} = \frac{2m}{\hbar k_0\sqrt{K_0^2 - k_0^2}} \tag{10}$$

Contrairement à ce que prévoit la mécanique classique, la particule n'est pas réfléchie instantanément ; notons que le retard τ est lié au déphasage $2\theta(k)$ entre l'onde incidente et l'onde réfléchie pour une valeur donnée de k ; on remarquera toutefois que le retard du paquet d'ondes n'est pas simplement proportionnel à $\theta(k_0)$, comme ce serait le cas pour une onde plane indéfinie, mais à la *dérivée* $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}k$ prise en $k = k_0$. Physiquement, ce retard est dû au fait que, pour t voisin de zéro, la probabilité de présence de la particule dans la région $x > 0$ interdite classiquement n'est pas nulle [onde évanescente, voir remarque (i) ci-dessous] : on peut dire, en langage imagé, que la particule perd un temps de l'ordre de τ dans cette région, avant de rebrousser chemin. La formule (10) montre que le retard τ est d'autant plus important que l'énergie moyenne $\dfrac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ du paquet d'ondes est plus proche de la hauteur V_0 de la barrière.

Remarques :

1. Nous supposons Δk suffisamment petit pour que l'étalement du paquet d'ondes soit négligeable pendant l'intervalle de temps considéré.

(i) Nous avons mis l'accent ici sur l'étude du paquet d'ondes pour $x < 0$, mais il est également possible d'étudier ce qui se passe pour $x > 0$. En effet, dans cette région, le paquet d'ondes s'écrit :

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{K_0} \mathrm{d}k\, g(k) B_2'(k)\, \mathrm{e}^{-\rho(k)x} \mathrm{e}^{-i\omega(k)t} \tag{11}$$

où :

$$\rho(k) = \sqrt{K_0^2 - k^2} \tag{12}$$

$B_2'(k)$ est donné par l'égalité (23) du Complément H_I en y remplaçant A_1 par 1, k_1 par k et ρ_2 par ρ. Un raisonnement analogue à celui du § C-2 du Chapitre I montre alors que le module $|\psi(x,t)|$ de l'expresion (11) est maximal lorsque la phase de la fonction à intégrer sur k est stationnaire. Or, d'après les expressions (22) et (23) de H_I, l'argument de B_2' est la moitié de celui de A_1', qui d'aprés (2) est égal à $-2\theta(k)$; par suite, si l'on développe $\omega(k)$ et $\theta(k)$ au voisinage de $k = k_0$, on obtient pour la phase de la fonction à intégrer sur k dans (11) :

$$\left\{ -\left[\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} - \left[\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} t \right\} (k-k_0) = -\frac{\hbar k_0}{m}(k-k_0)\left(t - \frac{\tau}{2}\right) \tag{13}$$

[on a utilisé (10) et le fait que $g(k)$ est par hypothèse réel]. On en déduit que $|\psi(x,t)|$ est maximal dans la région $x > 0$ pour[2] $t = \dfrac{\tau}{2}$: l'instant où le paquet d'ondes fait demi-tour est donc $\tau/2$, ce qui permet de retrouver le retard τ à la réflexion obtenu plus haut. On voit également sur l'expression (13) que, dés que $\left|t - \dfrac{\tau}{2}\right|$ est supérieur au temps Δt défini par :

$$\frac{\hbar k_0}{m} \Delta k\, \Delta t \simeq 1 \tag{14}$$

où Δk est la largeur de $g(k)$, les ondes se déphasent et l'expression (11) de $|\psi(x,t)|$ devient négligeable : l'ensemble du paquet d'ondes reste donc dans la région $x > 0$ pendant un intervalle de temps Δt de l'ordre de :

$$\Delta t = \frac{1/\Delta k}{\hbar k_0/m} \tag{15}$$

qui correspond approximativement au temps qu'il met dans la région $x < 0$ à se déplacer d'une quantité comparable à la largeur $1/\Delta k$.

(*ii*) Comme Δk est supposé petit devant k_0 et K_0, la comparaison de (10) et (15) montre que :

$$\Delta t \gg \tau \tag{16}$$

Le retard à la rélexion se traduit donc pour le paquet d'ondes réfléchi par un déplacement faible devant sa largeur.

2. On notera que la phase (13) ne dépend pas de x, contrairement à ce que nous avons trouvé au Chapitre I pour un paquet d'ondes libre ; il s'ensuit que, dans la région $x > 0$, $|\psi(x,t)|$ ne présente pas de pic marqué se déplaçant en fonction du temps.

2. Réflexion partielle : $E > V_0$

Nous considérons cette fois une fonction $g(k)$, de largeur Δk, centrée autour d'une valeur $k = k_0 > K_0$, et qui est nulle pour $k < K_0$. Le paquet d'ondes est formé dans ce cas en superposant avec des coefficients $g(k)$ les fonctions d'onde stationnaires dont les expressions sont données par les formules (11) et (12) du Complément $\mathrm{H_I}$; nous prendrons $A_2' = 0$ pour que la particule étudiée arrive sur la barrière depuis la région négative de l'axe Ox, et nous choisirons $A_1 = 1$; les coefficients $A_1'(k)$ et $A_2(k)$ s'obtiennent à partir des formules (13) et (14) du Complément $\mathrm{H_I}$ (dans lesquelles on remplace A_1, par 1, k_1 par k, et k_2 par $\sqrt{k^2 - K_0^2}$).

Pour écrire le paquet d'ondes en une seule expression qui soit valable pour toutes les valeurs de x, on peut utiliser la “fonction-saut” $\theta(x)$ de Heaviside, définie par :

$$\begin{aligned} \theta(x) &= 0 \qquad \text{si } x < 0 \\ \theta(x) &= 1 \qquad \text{si } x > 0 \end{aligned} \tag{17}$$

Le paquet d'ondes étudié s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \psi(x,t) = \theta(-x)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{K_0}^{+\infty} &\mathrm{d}k\; g(k)\; \mathrm{e}^{i[kx-\omega(k)t]} \\ + \theta(-x)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{K_0}^{+\infty} &\mathrm{d}k\; g(k)A_1'(k)\; \mathrm{e}^{-i[kx+\omega(k)t]} \\ + \theta(x)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{K_0}^{+\infty} &\mathrm{d}k\; g(k)A_2(k)\; \mathrm{e}^{i[\sqrt{k^2-K_0^2}\,x-\omega(k)t]} \end{aligned} \tag{18}$$

Cette fois, nous avons trois paquets d'ondes, incident, réfléchi et transmis. Comme au § 1 ci-dessus, la condition de phase stationnaire donne la position de leurs centres respectifs x_i, x_r et x_t ; $A_1'(k)$ et $A_2(k)$ étant réels, on trouve :

$$x_i = \frac{\hbar k_0}{m}t \tag{19-a}$$

$$x_r = -\frac{\hbar k_0}{m}t \tag{19-b}$$

$$x_t = \frac{\hbar\sqrt{k_0^2 - K_0^2}}{m}\,t \tag{19-c}$$

Une discussion analogue à celle des formules (6) et (9) aboutit aux conclusions suivantes : *pour t négatif, seul existe le paquet d'ondes incident ; pour t positif suffisamment grand, seuls existent les paquets d'ondes réfléchi et transmis* (Fig. 1). Remarquons qu'il n'y a de retard ni à la réflexion, ni à la transmission [ceci est dû à la réalité des coefficients $A_1'(k)$ et $A_2(k)$].

Les paquets d'ondes incident et réfléchi se propagent avec les vitesses $\hbar k_0/m$ et $-\hbar k_0/m$ respectivement. Supposons Δk suffisamment petit pour que, dans l'intervalle $\left[k_0 - \frac{\Delta k}{2}, k_0 + \frac{\Delta k}{2}\right]$, on puisse négliger la variation de $A_1'(k)$ devant celle de $g(k)$. On peut alors dans le deuxième terme de (18), remplacer $A_1'(k)$ par $A_1'(k_0)$ et le sortir de l'intégrale. On en déduit facilement que le paquet d'ondes réfléchi a même forme, à une symétrie près, que le paquet d'ondes incident ; sa hauteur est

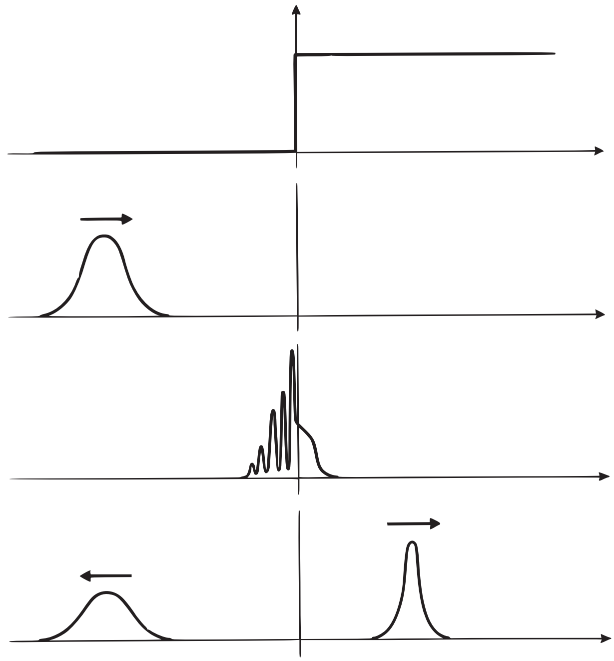


FIGURE *1 – Comportement d'un paquet d'ondes dans une marche de potentiel, dans le cas $E > V_0$. Le potentiel est représenté sur la figure **a**. Sur la figure **b**, le paquet d'ondes se dirige vers la marche. La figure **c** montre le paquet d'ondes pendant la période transitoire où il se scinde en deux ; les interférences entre ondes indicentes et réfléchies sont responsables des oscillations du paquet d'ondes dans la région $x < 0$. Au bout d'un certain temps (figure **d**), on se trouve en présence de deux paquets d'ondes. Le premier (paquet d'ondes réfléchi) revient vers la gauche ; sa hauteur est plus faible que celle du paquet d'ondes incident, et sa largeur est semblable. Le second (paquet d'ondes transmis) se propage vers la droite ; sa hauteur est légèrement supérieure à celle du paquet d'ondes incident, mais il est plus étroit.*

cependant inférieure, puisque, d'après la formule (13) du Complément H_I, $A_1'(k_0)$ est inférieur à 1. Le coefficient de réfléxion R est par définition le rapport entre les probabiliés de présence totales de la particule dans le paquet d'ondes réfléchi et dans le paquet incident ; on a donc : $R = |A_1'(k_0)|^2$, ce qui correspond bien à l'équation (15) du Complément H_I [rappelons que nous avons pris $A_1(k_0) = 1$].

La situation est différente pour le paquet d'ondes transmis. En effet, on peut encore utiliser le fait que Δk est très petit pour simplifier son expression : on remplace $A_2(k)$ par $A_2(k_0)$, et $\sqrt{k^2 - K_0^2}$ par la valeur approchée :

$$\begin{aligned}\sqrt{k^2 - K_0^2} &\simeq \sqrt{k_0^2 - K_0^2} + (k - k_0)\left[\frac{\mathrm{d}\sqrt{k^2 - K_0^2}}{\mathrm{d}k}\right]_{k=k_0} \\ &\simeq q_0 + (k - k_0)\frac{k_0}{q_0} \qquad (20)\end{aligned}$$

avec :

$$q_0 = \sqrt{k_0^2 - K_0^2} \tag{21}$$

Le paquet d'ondes transmis s'écrit alors :

$$\psi_t(x,t) \simeq A_2(k_0)\,\mathrm{e}^{iq_0 x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{K_0}^{+\infty} \mathrm{d}k\; g(k)\,\mathrm{e}^{i\left[(k-k_0)\frac{k_0}{q_0}x - \omega(k)t\right]} \tag{22}$$

Comparons cette expression à celle du paquet d'ondes incident :

$$\psi_i(x,t) = \mathrm{e}^{ik_0 x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{K_0}^{+\infty} \mathrm{d}k\; g(k)\,\mathrm{e}^{i[(k-k_0)x - \omega(k)t]} \tag{23}$$

On voit que :

$$|\psi_t(x,t)| \simeq A_2(k_0) \left| \psi_i\!\left(\frac{k_0}{q_0}x, t\right) \right| \tag{24}$$

Le paquet d'ondes transmis a donc une hauteur légèrement supérieure à celle du paquet incident : d'après la formule (14) du Complément $\mathrm{H_I}$, $A_2(k_0)$ est supérieur à 1. Cependant, sa largeur est plus faible, puisque, si $|\psi_i(x,t)|$ a une largeur $\varDelta x$, la formule (24) indique que celle de $|\psi_t(x,t)|$ est :

$$(\varDelta x)_t = \frac{q_0}{k_0}\varDelta x \tag{25}$$

Le coefficient de transmission (rapport entre les probabilités de présence totales dans le paquet transmis et dans le paquet incident) apparaît donc comme le produit de deux facteurs :

$$T = \frac{q_0}{k_0}|A_2(k_0)|^2 \tag{26}$$

Ceci correspond bien à la formule (16) du Complément $\mathrm{H_I}$, puisque $A_1(k_0) = 1$. Remarquons enfin qu'en tenant compte de la contraction du paquet d'ondes transmis sur l'axe Ox, on peut retrouver sa vitesse de déplacement :

$$V_t = \frac{\hbar k_0}{m} \times \frac{q_0}{k_0} = \frac{\hbar q_0}{m} \tag{27}$$

Références et conseils de lecture :

Schiff (1.18), Chap. 5, Fig. 16, 17, 18, 19 ; Eisberg and Resnick (1.3), § 6.3, Fig. 6-8 ; voir aussi référence (1.32).

Complément K_I

Exercices

1. On envoie un jet de neutrons monocinétiques, de masse M_n ($M_n \simeq 1{,}67\ 10^{-27}$ kg), d'énergie E, sur une chaîne linéaire de noyaux atomiques disposés régulièrement comme le montre la Figure 1 (ces noyaux sont, par exemple, ceux d'une longue molécule linéaire). On désigne par l la distance de deux noyaux consécutifs, par d leur taille ($d \ll l$). On dispose au loin un détecteur de neutrons D dans une direction faisant l'angle θ avec la direction des neutrons incidents.

a) Décrire qualitativement les phénomènes observés sur D lorsqu'on fait varier l'énergie E des neutrons incidents.

b) Le taux de comptage présente, en fonction de E, une variation résonnante autour de $E = E_1$. Sachant qu'il n'y a pas d'autres résonances pour $E < E_1$, montrer que l'on peut en déduire une détermination de l. Calculer l avec $\theta = 30$ degrés, $E_1 = 1{,}3\ \ 10^{-20}$ Joule.

c) A partir de quelles valeurs de E faudrait-il tenir compte de la dimension finie des noyaux ?

2. État lié d'une particule dans un "puits en fonction delta"

On considère une particule dont l'hamiltonien H [opérateur défini par la formule (D-10) du Chapitre I] s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - \alpha\,\delta(x)$$

où α est une constante positive, dont on donnera les dimensions.

a) Intégrer l'équation aux valeurs propres de H entre $-\varepsilon$ et $+\varepsilon$; en faisant tendre ε vers 0, montrer que la dérivée de la fonction propre $\varphi(x)$ subit en $x = 0$ une discontinuité que l'on calculera en fonction de α, m et $\varphi(0)$.

b) On suppose que l'énergie E de la particule est négative (état lié) ; $\varphi(x)$ peut alors s'écrire :

$$x < 0 \qquad \varphi(x) = A_1\, \mathrm{e}^{\rho x} + A_1'\, \mathrm{e}^{-\rho x}$$
$$x > 0 \qquad \varphi(x) = A_2\, \mathrm{e}^{\rho x} + A_2'\, \mathrm{e}^{-\rho x}$$

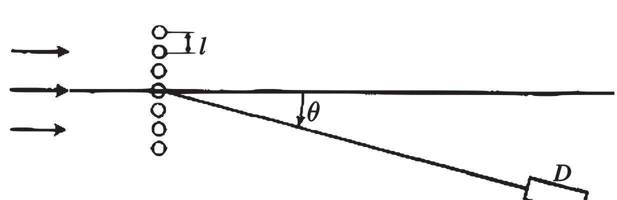


FIGURE *1*

où ρ est une constante que l'on exprimera en fonction de E et m. En utilisant les résultats de la question précédente, calculer la matrice M définie par :

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ A_2' \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_1 \\ A_1' \end{pmatrix}$$

Écrire alors que $\varphi(x)$ est de carré sommable, et en déduire les valeurs possibles de l'énergie. Calculer les fonctions d'onde normées correspondantes.

c) Représenter graphiquement ces fonctions d'onde. Donner un ordre de grandeur de leur largeur Δx.

d) Quelle est la probabilité $\overline{\mathrm{d}\mathscr{P}(p)}$ pour qu'une mesure de l'impulsion de la particule dans un des états stationnaires normés calculés plus haut donne un résultat compris entre p et $p + \mathrm{d}p$? Pour quelle valeur de p cette probabilité est-elle maximale ? Dans quel domaine, de dimension Δp, prend-elle des valeurs notables ? Donner un ordre de grandeur du produit $\Delta x \cdot \Delta p$;

3. Transmission d'une barrière de potentiel en "fonction delta"

On considère une particule placée dans le même potentiel que dans l'exercice précédent, mais qui cette fois se propage de gauche à droite sur l'axe Ox, avec une énergie E positive.

a) Montrer qu'un état stationnaire de la particule peut s'écrire :

$$\begin{cases} \text{si} \quad x < 0 \quad \varphi(x) = \mathrm{e}^{ikx} + A\,\mathrm{e}^{-ikx} \\ \text{si} \quad x > 0 \quad \varphi(x) = B\,\mathrm{e}^{ikx} \end{cases}$$

où k, A et B sont des constantes que l'on calculera en foncion de l'énergie E, de m et de α (on prendra garde à la discontinuité de $\dfrac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}$ en $x = 0$).

b) On pose $-E_L = -m\alpha^2/2\hbar^2$ (énergie de l'état lié de la particule). Calculer, en fonction du paramètre sans dimension E/E_L, les coefficients de réflexion et de transmission de la barrière, R et T. Étudier leurs variations en fonction de E ; que se passe-t-il lorsque $E \longrightarrow \infty$? Interprétation ? Montrer que, si l'on prolonge l'expression de T pour les valeurs de E négatives, elle diverge lorsque $E \longrightarrow -E_L$; interprétation ?

4. On reprend l'exercice 2 en utilisant cette fois la transformation de Fourier.

a) Écrire l'équation aux valeurs propres de H, et la transformée de Fourier de cette équation. En déduire directement l'expression de $\overline{\varphi}(p)$, transformée de Fourier de $\varphi(x)$, en fonction de p, E, α et $\varphi(0)$. Montrer alors qu'une seule valeur de E, négative, est possible. On ne trouve donc de cette manière que l'état lié de la particule, et non ceux où elle se propage ; pourquoi ? Calculer alors $\varphi(x)$ et montrer qu'on peut retrouver de cette manière tous les résultats de l'exercice 2.

b) L'énergie cinétique moyenne de la particule peut s'écrire (*cf.* Chap. III) :

$$E_c = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 \, |\overline{\varphi}(p)|^2 \, \mathrm{d}p$$

Montrer que, lorsque $\overline{\varphi}(p)$ est une fonction “suffisamment régulière”, on a aussi :

$$E_c = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x)\,\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2}\,\mathrm{d}x$$

Ces formules permettent d’obtenir de deux façons différentes l’énergie E_c pour une particule dans l’état lié calculé en a). Quel résultat obtient-on ? On notera que, dans ce cas, $\varphi(x)$ n’est pas “régulière” en $x = 0$, où sa dérivée est discontinue ; il est alors nécessaire de dériver $\varphi(x)$ au sens des distributions, ce qui introduit une contribution du point $x = 0$ à la valeur moyenne demandée. Interpréter physiquement cette contribution : on considérera un puits carré, centré en $x = 0$, dont la largeur a tend vers 0 et la profondeur V_0 vers l’infini (de façon que $aV_0 = \alpha$), et on étudiera le comportement de la fonction d’onde dans ce puits.

5. Puits composé de deux fonctions delta

On considère une particule de masse m, dont l’énergie potentielle s’écrit

$$V(x) = -\alpha\,\delta(x) - \alpha\,\delta(x-l) \qquad \alpha > 0$$

où l est une longueur constante.

a) Calculer les états liés de la particule, en posant $E = -\dfrac{\hbar^2\rho^2}{2m}$. Montrer que les énergies possibles sont données par la relation

$$\mathrm{e}^{-\rho l} = \pm\left(1 - \frac{2\rho}{\mu}\right)$$

où μ est défini par $\mu = \dfrac{2m\alpha}{\hbar^2}$. Donner une résolution graphique de cette équation.

(i) *Etat fondamental.* Montrer que cet état est pair (invariant par symétrie par rapport au point $x = l/2$), et que son énergie E_S est inférieure à l’énergie $-E_L$ introduite dans le problème 3. Interpréter physiquement ce résultat. Représenter graphiquement la fonction d’onde correspondante.

(ii) *Etat excité.* Montrer que, lorsque l est supérieure à une valeur que l’on précisera, il existe un état excité impair, d’énergie E_A supérieure à $-E_L$; représenter la fonction d’onde correspondante.

(iii) Expliquer comment les calculs qui précèdent permettent de bâtir un modèle représentant une molécule diatomique ionisée (par exemple H_2^+) dont les noyaux sont séparés par la distance l. Comment varient, en fonction de l, les énergies des deux niveaux ? Que se passe-t-il à la limite où $l \longrightarrow 0$ et $l \longrightarrow \infty$? Si l’on tient compte de la répulsion des deux noyaux, quelle est l’énergie totale du système ? Montrer que la courbe donnant les variations en fonction de l des énergies ainsi obtenues permet de prévoir dans certains cas l’existence d’états liés de H_2^+, et de déterminer la valeur de l à l’équilibre (on obtient ainsi un modèle très élémentaire de liaison chimique).

b) Calculer les coefficients de réflexion et de transmission de l’ensemble des deux barrière en fonction delta. Étudier leurs variations en fonction de l ; les résonances ainsi obtenues se produisent-elles lorsque l est un multiple de la longueur

d'onde de L. de Broglie de la particule ? Pourquoi ?

6. On considère un puits carré de potentiel, de largeur a, et de profondeur V_0 (dans cet exercice, on utilise systématiquement les notations du § 2-c-α du Complément H_I). On se propose d'étudier les propriétés de l'état lié d'une particule dans ce puits quand sa largeur a tend vers zéro.

a) Montrer qu'il n'existe effectivement qu'un seul état lié dont on calculera l'énergie E $\left(\text{on trouve } E \simeq -\dfrac{mV_0^2a^2}{2\hbar^2}\right.$, c'est-à-dire une énergie qui varie comme le carré de l'aire aV_0 du puits$\Big)$.

b) Montrer que $\rho \longrightarrow 0$ et que $A_2 = A_2' \simeq B_1/2$; en déduire que, dans l'état lié, la probabilité de présence de la particule à l'extérieur du puits tend vers 1.

c) Comment appliquer les considérations précédentes à une particule soumise, comme dans l'exercice 2, au potentiel $V(x) = -\,\alpha\,\delta(x)$?

7. On considère une particule soumise au potentiel

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 \quad \text{si} \quad x \geq a \\ V(x) &= -\,V_0 \quad \text{si} \quad 0 \leq x < a, \end{aligned}$$

$V(x)$ étant infini pour x négatif. Soit $\varphi(x)$ une fonction d'onde associée à un état stationnaire de la particule. Montrer que $\varphi(x)$ peut être prolongée pour donner une fonction d'onde impaire correspondant à un état stationnaire pour un puits carré de largeur $2a$ et de profondeur V_0 (*cf.* Complément H_I, § 2-c-α). Discuter en fonction de a et V_0 le nombre d'états liés de la particule ; existe-t-il toujours au moins un tel état, comme pour le puits carré symétrique ?

8. On considère, dans un problème à deux dimensions, la réflexion oblique d'une particule sur une marche de potentiel définie par :

$$\begin{aligned} V(x,y) &= 0 \quad \text{si } x < 0 \\ V(x,y) &= V_0 \quad \text{si } x > 0 \end{aligned}$$

Étudier le mouvement du centre du paquet d'ondes. Dans le cas de la réflexion totale, interpréter physiquement les différences entre la trajectoire de ce centre et la trajectoire classique (décalage latéral à la réflexion). Montrer que, lorsque $V_0 \longrightarrow +\,\infty$, la trajectoire quantique devient asymptote à la trajectoire classique.

Chapitre II

Les outils mathématiques de la mécanique quantique

Ce chapitre est destiné à donner une vue d'ensemble des outils mathématiques de base utilisés en mécanique quantique. L'exposé qui va suivre s'adresse au lecteur qui serait peu familier avec ces outils, dans le but de lui faciliter par des rappels simples l'étude des chapitres ultérieurs. Nous ne chercherons pas à présenter ici un formalisme mathématique complet et rigoureux ; il nous a semblé préférable de nous limiter à un point de vue pratique, et de regrouper en un seul chapitre les diverses notions utiles en mécanique quantique, en insistant en particulier sur la commodité des notations de Dirac pour mener à bien les divers calculs que nous aurons à effectuer.

Dans cet esprit, nous chercherons à simplifier au maximum l'exposé, de sorte qu'on ne trouvera ici ni les définitions générales ni les démonstrations rigoureuses qui seraient satisfaisantes pour un mathématicien. Par exemple, il nous arrivera de raisonner sur des espaces de dimension infinie comme s'ils étaient de dimension finie ; de plus, beaucoup de termes (fonction de carré sommable, base, etc.) seront employés avec un sens qui, bien que consacré par l'usage en physique, ne correspond pas exactement à celui qui leur est attribué en mathématiques pures.

Le § A donne un certain nombre de notions utiles sur l'espace $\mathscr{F}$ des fonctions d'onde ; au § B on généralise le concept d'état d'un système physique et, en utilisant les notations de Dirac, on introduit l'espace des états $\mathscr{E}$ du système. Le § C est destiné à étudier la notion de représentation. La lecture du § D est particulièrement recommandée au lecteur peu familier avec la diagonalisation d'un opérateur : cette opération nous servira constamment par la suite. Après avoir traité deux exemples importants de représentations au § E, nous introduisons enfin la notion de produit tensoriel dans le § F (cette notion sera d'ailleurs illustrée de façon plus concrète sur un exemple simple dans le Complément $\mathrm{D_{IV}}$).

A. Espace des fonctions d'onde d'une particule

L'interprétation probabiliste de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ d'une particule a été donnée au chapitre précédent : $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \, \mathrm{d}^3 r$ représente la probabilité pour que, à l'instant t, la particule soit trouvée dans le volume $\mathrm{d}^3 r = \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z$ autour du point $\mathbf{r}$. La probabilité totale de trouver la particule dans tout l'espace étant égale à 1, on doit avoir :

$$\int \mathrm{d}^3 r \, |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 \qquad \text{(A-1)}$$

où l'intégrale est étendue à tout l'espace.

Nous sommes ainsi amenés à étudier l'ensemble des fonctions de carré sommable, c'est-à-dire des fonctions pour lesquelles l'intégrale (A-1) converge[1].

D'un point de vue physique, il est clair que l'ensemble L^2 est trop vaste : étant donné la signification attribuée à $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$, les fonctions d'onde effectivement utilisées possèdent certaines propriétés de régularité. On peut ne garder que les fonctions $\psi(\mathbf{r}, t)$ partout définies, continues, et même indéfiniment dérivables (par exemple, affirmer qu'une fonction est vraiment discontinue en un point donné de l'espace n'a aucun sens physique, aucune expérience ne permettant d'avoir une idée

1. Cet ensemble est noté L^2 par les mathématiciens et sa structure est celle d'un espace de Hilbert.

sur les phénomènes réels à une échelle très petite, disons 10^{-30} m) ; il est également possible de se limiter aux fonctions d'onde à support borné (on est sûr que la particule se trouve dans une région finie de l'espace, par exemple le laboratoire). Nous ne chercherons pas à préciser ici ces conditions supplémentaires dans le cas général et nous appellerons $\mathscr{F}$ l'ensemble des fonctions d'onde, constitué par les fonctions suffisamment régulières de L^2 ($\mathscr{F}$ est un sous espace de L^2).

A-1. Structure de l'espace $\mathscr{F}$ des fonctions d'onde

A-1-a. $\mathscr{F}$ est un espace vectoriel

Il est facile de montrer que $\mathscr{F}$ satisfait toutes les propriétés d'un espace vectoriel. Montrons par exemple que :

$$\text{Si } \psi_1(\mathbf{r}) \in \mathscr{F} \quad \text{et} \quad \psi_2(\mathbf{r}) \in \mathscr{F}, \text{ alors :}$$
$$\psi(\mathbf{r}) = \lambda_1 \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2 \psi_2(\mathbf{r}) \in \mathscr{F} \tag{A-2}$$

λ_1 et λ_2 étant deux nombres complexes quelconques.

Pour montrer que $\psi(\mathbf{r})$ est de carré sommable, développons $|\psi(\mathbf{r})|^2$:

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = |\lambda_1|^2 |\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\lambda_2|^2 |\psi_2(\mathbf{r})|^2 + \lambda_1^* \lambda_2 \, \psi_1^*(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) + \lambda_1 \lambda_2^* \, \psi_1(\mathbf{r}) \psi_2^*(\mathbf{r}) \tag{A-3}$$

Les deux derniers termes de (A-3) ont même module, qu'on peut majorer par

$$|\lambda_1||\lambda_2| \left[|\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2 \right]$$

$|\psi_1(\mathbf{r})|^2$ est donc inférieur à une fonction dont l'intégrale converge, puisque ψ_1 et ψ_2 sont de carré sommable.

A-1-b. Produit scalaire

α. Définition

A tout couple de deux éléments de $\mathscr{F}$, $\varphi(\mathbf{r})$ et $\psi(\mathbf{r})$, pris dans cet ordre, on associe un *nombre complexe*, noté (φ, ψ), qui vaut par définition :

$$\boxed{(\varphi, \psi) = \int \mathrm{d}^3 r \; \varphi^*(\mathbf{r}) \; \psi(\mathbf{r})} \tag{A-4}$$

(φ, ψ) est le *produit scalaire de* $\psi(\mathbf{r})$ *par* $\varphi(\mathbf{r})$ [cette intégrale converge toujours si φ et ψ appartiennent à $\mathscr{F}$].

β. Propriétés

Elles découlent de la définition (A-4) :

$$(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^* \tag{A-5}$$
$$(\varphi, \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) = \lambda_1 (\varphi, \psi_1) + \lambda_2 (\varphi, \psi_2) \tag{A-6}$$
$$(\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2, \psi) = \lambda_1^* (\varphi_1, \psi) + \lambda_2^* (\varphi_2, \psi) \tag{A-7}$$

Le produit scalaire est *linéaire* par rapport à la deuxième fonction du couple, *antilinéaire* par rapport à la première. Si $(\varphi, \psi) = 0$, on dit que $\varphi(\mathbf{r})$ et $\psi(\mathbf{r})$ sont *orthogonales*.

$$\boxed{(\psi, \psi) = \int \mathrm{d}^3r \, |\psi(\mathbf{r})|^2} \tag{A-8}$$

est un nombre *réel, positif*, qui est *nul si et seulement si* $\psi(\mathbf{r}) \equiv 0$.

$\sqrt{(\psi, \psi)}$ s'appelle la norme de $\psi(\mathbf{r})$ [on peut vérifier aisément que ce nombre a toutes les propriétés d'une norme]. Le produit scalaire choisi plus haut permet donc de définir une norme dans $\mathscr{F}$.

Mentionnons enfin (*cf.* Complément $\mathrm{A_{II}}$) l'*inégalité de Schwarz* :

$$|(\psi_1, \psi_2)| \leqslant \sqrt{(\psi_1, \psi_1)} \, \sqrt{(\psi_2, \psi_2)} \tag{A-9}$$

l'égalité étant réalisée si et seulement si les deux fonctions ψ_1 et ψ_2 sont proportionnelles.

A-1-c. Opérateurs linéaires

α. Définition

Un opérateur linéaire A est, par définition, un être mathématique qui, à toute fonction $\psi(\mathbf{r}) \in \mathscr{F}$, fait correspondre une autre fonction $\psi'(\mathbf{r}) \in \mathscr{F}$, la correspondance étant linéaire :

$$\psi'(\mathbf{r}) = A\psi(\mathbf{r}) \tag{A-10-a}$$

$$A[\lambda_1 \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2 \psi_2(\mathbf{r})] = \lambda_1 A\psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_2 A\psi_2(\mathbf{r}) \tag{A-10-b}$$

Citons quelques exemples simples d'opérateurs linéaires :

– l'opérateur parité Π, dont la définition est :

$$\Pi\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z) \tag{A-11}$$

– l'opérateur multiplication par x, que nous désignerons par X, et qui est défini par :

$$X\psi(x, y, z) = x\psi(x, y, z) \tag{A-12}$$

– l'opérateur dérivation par rapport à x, que nous désignerons par D_x, et dont la définition est :

$$D_x\psi(x, y, z) = \frac{\partial \psi(x, y, z)}{\partial x} \tag{A-13}$$

[les deux opérateurs X et D_x, agissant sur une fonction $\psi(\mathbf{r}) \in \mathscr{F}$, peuvent la transformer en une fonction qui n'est plus nécessairement de carré sommable].

β. Produit d'opérateurs

Soient deux opérateurs linéaires A et B. Leur produit AB est défini par :

$$\boxed{(AB)\psi(\mathbf{r}) = A\,[B\psi(\mathbf{r})]} \tag{A-14}$$

On fait d'abord agir B sur $\psi(\mathbf{r})$, ce qui donne $\varphi(\mathbf{r}) = B\psi(\mathbf{r})$, puis ensuite A sur la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ ainsi obtenue.

En général $AB \neq BA$. On appelle *commutateur* de A et B l'opérateur noté $[A, B]$ et défini par :

$$\boxed{[A, B] = AB \; - \; BA} \tag{A-15}$$

Calculons, à titre d'exemple, le commutateur $[X, D_x]$. Pour cela, prenons une fonction $\psi(\mathbf{r})$ quelconque :

$$\begin{aligned}
[X, D_x] \; \psi(\mathbf{r}) &= \left(x\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}x\right)\psi(\mathbf{r}) \\
&= x\frac{\partial}{\partial x}\,\psi(\mathbf{r}) - \frac{\partial}{\partial x}\,[x\psi(\mathbf{r})] \\
&= x\frac{\partial}{\partial x}\,\psi(\mathbf{r}) \; - \; \psi(\mathbf{r}) \; - \; x\frac{\partial}{\partial x}\,\psi(\mathbf{r}) = \; - \, \psi(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{A-16}$$

Ceci étant vrai quelle que soit $\psi(\mathbf{r})$, on en déduit :

$$[X, D_x] = \; - \; 1 \tag{A-17}$$

A-2. Bases orthonormées discrètes dans $\mathscr{F}$: $\{u_i(\mathbf{r})\}$

A-2-a. Définition

Soit un ensemble dénombrable de fonctions de $\mathscr{F}$, repérées par un indice discret i ($i = 1, 2, ..., n, ...$) :

$$u_1(\mathbf{r}) \in \mathscr{F}, \;\; u_2(\mathbf{r}) \in \mathscr{F}, \;\; ..., \;\; u_i(\mathbf{r}) \in \mathscr{F}, \;\; ...$$

– L'ensemble $\{u_i(\mathbf{r})\}$ est *orthonormé* si :

$$(u_i, u_j) = \int \mathrm{d}^3r \;\; u_i^*(\mathbf{r}) \; u_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \tag{A-18}$$

où δ_{ij}, symbole de Kronecker, vaut 1 pour $i = j$ et 0 pour $i \neq j$.

– Il constitue une *base*[2] si toute fonction $\psi(\mathbf{r}) \in \mathscr{F}$ peut se développer d'une façon et d'une seule sur les $\{ \, u_i(\mathbf{r}) \, \}$:

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) = \sum_i \; c_i \; u_i(\mathbf{r})} \tag{A-19}$$

A-2-b. Composantes d'une fonction d'onde sur la base $\{ \, u_i(\mathbf{r}) \, \}$

Multiplions les deux membres de (A-19) par $u_j^*(\mathbf{r})$ et intégrons dans tout l'espace. D'après (A-6) et (A-18) il vient[3] :

2. Lorsque l'ensemble $\{u_i(\mathbf{r})\}$ constitue une base, on dit parfois que c'est un ensemble complet de fonctions. Il faut bien noter que le mot complet est utilisé avec un sens différent de celui qu'il a habituellement en mathématiques.

3. En toute rigueur, il faudrait s'assurer qu'on peut intervertir $\displaystyle\sum_i$ et $\displaystyle\int \mathrm{d}^3r$. Nous laisserons systématiquement de côté ce genre de problèmes.

$$(u_j, \psi) = \left(u_j, \sum_i c_i \, u_i\right) = \sum_i c_i (u_j, u_i)$$
$$= \sum_i c_i \, \delta_{ij} = c_j \tag{A-20}$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{c_i = (u_i, \psi) = \int \mathrm{d}^3 r \;\, u_i^*(\mathbf{r}) \, \psi(\mathbf{r})} \tag{A-21}$$

La composante c_i de $\psi(\mathbf{r})$ sur $u_i(\mathbf{r})$ est donc égale au produit scalaire de $\psi(\mathbf{r})$ par $u_i(\mathbf{r})$. La base $\{ u_i(\mathbf{r}) \}$ ayant été choisie, il est équivalent de se donner $\psi(\mathbf{r})$ ou l'ensemble de ses composantes c_i sur les fonctions de base. On dit que l'ensemble des nombres c_i *représente* $\psi(\mathbf{r})$ dans la base $\{ u_i(\mathbf{r}) \}$.

Remarques :

(i) On notera l'analogie avec une base orthonormée $\{ \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3 \}$ de l'espace ordinaire R^3 à trois dimensions. Le fait que $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$ et $\mathbf{e}_3$ sont orthogonaux et unitaires peut en effet s'exprimer par :

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij} \qquad (i, j = 1,\, 2,\, 3) \tag{A-22}$$

Tout vecteur $\mathbf{V}$ de R^3 se développe sur les $\mathbf{e}_i$:

$$\mathbf{V} = \sum_{i=1}^{3} v_i \; \mathbf{e}_i \tag{A-23}$$

avec

$$v_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{V} \tag{A-24}$$

Les formules (A-18), (A-19) et (A-21) généralisent donc en quelque sorte les formules bien connues (A-22), (A-23) et (A-24). Il faut noter cependant que les v_i sont des nombres réels, alors que les c_i sont des nombres complexes.

(*ii*) La même fonction $\psi(\mathbf{r})$ a évidemment des composantes différentes dans deux bases différentes. Nous étudierons plus loin le problème du changement de base.

(*iii*) On peut également, dans la base $\{ u_i(\mathbf{r}) \}$, représenter un opérateur linéaire A par un ensemble de nombres qui peuvent être rangés sous forme d'une matrice. Nous reprendrons cette question au § C, après avoir introduit les notations de Dirac.

A-2-c. Expression du produit scalaire en fonction des composantes

Soient $\varphi(\mathbf{r})$ et $\psi(\mathbf{r})$ deux fonctions d'onde dont les développements s'écrivent :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_i \; b_i \; u_i(\mathbf{r})$$
$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \; c_j \; u_j(\mathbf{r}) \tag{A-25}$$

On peut calculer leur produit scalaire en utilisant (A-6), (A-7) et (A-18) :

$$\begin{aligned}(\varphi, \psi) &= \left(\sum_i b_i u_i, \sum_j c_j u_j\right) = \sum_{i,j} b_i^* c_j (u_i, u_j) \\ &= \sum_{i,j} b_i^* c_j \, \delta_{ij}\end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{(\varphi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i} \tag{A-26}$$

En particulier :

$$\boxed{(\psi, \psi) = \sum_i |c_i|^2} \tag{A-27}$$

Le produit scalaire de deux fonctions d'onde (ou encore le carré de la norme d'une fonction d'onde) s'exprime donc très simplement en fonction des composantes de ces fonctions dans la base $\{ u_i(\mathbf{r}) \}$.

Remarque :

Soient $\mathbf{V}$ et $\mathbf{W}$ deux vecteurs de R^3, de composantes v_i et w_j. L'expression analytique de leur produit scalaire est bien connue :

$$\mathbf{V} \cdot \mathbf{W} = \sum_{i=1}^{3} v_i \, w_i \tag{A-28}$$

La fonction (A-26) peut donc être considérée comme une généralisation de (A-28).

A-2-d. Relation de fermeture

La relation (A-18), dite relation d'orthonormalisation, exprime que les fonctions de l'ensemble $\{ u_i(\mathbf{r}) \}$ sont normées à 1 et orthonormales entre elles. Nous allons établir maintenant une autre relation, dite relation de fermeture, qui exprime que cet ensemble constitue une base.

Si $\{ u_i(\mathbf{r}) \}$ est une base dans $\mathscr{F}$, il existe un développement tel que (A-19) pour toute fonction $\psi(\mathbf{r}) \in \mathscr{F}$. Reportons, dans (A-19), l'expression (A-21) des diverses composantes c_i [il faut changer le nom de la variable d'intégration, puisque $\mathbf{r}$ figure déjà dans (A-19)] :

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \sum_i c_i \, u_i(\mathbf{r}) = \sum_i (u_i, \psi) \, u_i(\mathbf{r}) \\ &= \sum_i \left[\int \mathrm{d}^3 r' \, u_i^*(\mathbf{r}') \, \psi(\mathbf{r}')\right] u_i(\mathbf{r})\end{aligned} \tag{A-29}$$

En intervertissant $\sum_i$ et $\int d^3r'$, on obtient :

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3r' \;\; \psi(\mathbf{r}') \left[\sum_i u_i(\mathbf{r})\, u_i^*(\mathbf{r}') \right] \tag{A-30}$$

$\sum u_i(\mathbf{r})\; u_i^*(\mathbf{r}')$ est donc une fonction $F(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ de $\mathbf{r}$ et de $\mathbf{r}'$ telle que, pour toute fonction $\psi(\mathbf{r})$, on ait :

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3r' \;\; \psi(\mathbf{r}')\; F(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tag{A-31}$$

L'équation (A-31) est caractéristique de la fonction $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ (*cf.* Appendice II). On en déduit :

$$\boxed{\sum_i u_i(\mathbf{r})\, u_i^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \tag{A-32}$$

Réciproquement, si un ensemble orthonormé $\{ u_i(\mathbf{r}) \}$ vérifie la relation de fermeture (A-32), il constitue une base. En effet, on peut écrire une fonction $\psi(\mathbf{r})$ quelconque sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3r' \;\; \psi(\mathbf{r}')\; \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{A-33}$$

En reportant l'expression (A-32) de $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, on obtient la formule (A-30), et il suffit d'intervertir à nouveau sommation et intégration pour revenir à (A-29). Cette équation exprime alors que $\psi(\mathbf{r})$ peut toujours être développée sur les $u_i(\mathbf{r})$, et donne les coefficients de ce développement.

Remarque :

Nous reprendrons la relation de fermeture avec les notations de Dirac au § C, et nous verrons qu'on peut en donner une interprétation géométrique simple.

A-3. Introduction de "bases" n'appartenant pas à $\mathscr{F}$

Les bases $\{ u_i(\mathbf{r}) \}$ étudiées plus haut sont constituées de fonctions de carré sommable. Il peut être également commode d'introduire des "bases" de fonctions n'appartenant ni à $\mathscr{F}$, ni à L^2, mais sur lesquelles on peut néanmoins développer toute fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$. Nous allons donner des exemples de telles bases et montrer comment on peut leur étendre les formules importantes établies au paragraphe précédent.

A-3-a. Exemple des ondes planes

Raisonnons pour simplifier à une dimension. Nous étudions donc des fonctions de carré sommable, $\psi(x)$, qui ne dépendent que de la variable x. Nous avons vu au

Chapitre I tout l'intérêt qu'il y avait à introduire la transformée de Fourier $\overline{\psi}(p)$ de $\psi(x)$:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \;\; \overline{\psi}(p)\, \mathrm{e}^{ipx/\hbar} \tag{A-34-a}$$

$$\overline{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \;\; \psi(x)\, \mathrm{e}^{-ipx/\hbar} \tag{A-34-b}$$

Considérons la fonction $v_p(x)$ définie par :

$$\boxed{v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, \mathrm{e}^{ipx/\hbar}} \tag{A-35}$$

$v_p(x)$ est une onde plane, de vecteur d'onde $p/\hbar$. L'intégrale étendue à tout l'axe Ox de $|v_p(x)|^2 = \dfrac{1}{2\pi\hbar}$ diverge. Donc $v_p(x) \notin \mathscr{F}_x$. Nous désignerons par $\{\, v_p(x) \,\}$ l'ensemble de toutes les ondes planes, c'est-à-dire de toutes les fonctions $v_p(x)$ correspondant aux diverses valeurs de p ; p, qui varie continûment de $-\infty$ à $+\infty$, sera considéré comme un *indice continu* permettant de repérer les diverses fonctions de l'ensemble $\{\, v_p(x) \,\}$ [rappelons que l'indice i utilisé pour l'ensemble $\{\, u_i(\mathbf{r}) \,\}$ étudié plus haut était *discret*].

On peut réécrire les formules (A-34) en utilisant (A-35) :

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \;\; \overline{\psi}(p)\; v_p(x) \tag{A-36}$$

$$\overline{\psi}(p) = (v_p, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \;\; v_p^*(x) \;\; \psi(x) \tag{A-37}$$

Ces deux formules peuvent être rapprochées de (A-19) et (A-21). L'égalité (A-36) exprime que toute fonction $\psi(x) \in \mathscr{F}_x$ peut être développée d'une façon et d'une seule sur les $v_p(x)$, c'est-à-dire sur les ondes planes. L'indice p variant de façon continue et non discrète, la sommation $\sum_i$ figurant dans (A-19) est remplacée par une intégration sur p. L'égalité (A-37) donne, comme (A-21), la composante $\overline{\psi}(p)$ de $\psi(x)$ sur $v_p(x)$ sous la forme du produit scalaire[4] (v_p, ψ) ; l'ensemble de ces composantes, correspondant aux diverses valeurs possibles de p, constitue une fonction de p, $\overline{\psi}(p)$, qui est la transformée de Fourier de $\psi(x)$.

La fonction $\overline{\psi}(p)$ *est donc l'analogue de* c_i. Ces deux nombres complexes, qui dépendent soit de p, soit de i, représentent les *composantes de la même fonction* $\psi(x)$ *sur les deux bases différentes* $\{\, v_p(x) \,\}$ et $\{\, u_i(x) \,\}$.

Ce point apparaît également de façon claire si l'on calcule le carré de la norme de $\psi(x)$. D'après l'égalité de Parseval [Appendice I, relation (45)], on a en effet :

$$\boxed{(\psi, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \, |\overline{\psi}(p)|^2} \tag{A-38}$$

4. Nous n'avons défini le produit scalaire que pour deux fonctions de carré sommable, mais cette définition s'étend sans difficulté à des cas comme celui-ci, pourvu que l'intégrale correspondante converge.

formule qui ressemble à (A-27), à condition de remplacer c_i par $\overline{\psi}(p)$ et $\sum_i$ par $\int \mathrm{d}p$.

Montrons que les $v_p(x)$ vérifient une relation de fermeture. En effet, en utilisant la formule [*cf.* Appendice II, égalité (34)] :

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}k\ \mathrm{e}^{iku} = \delta(u) \tag{A-39}$$

on trouve :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p\ \ v_p(x)\ v_p^*(x') = \frac{1}{2\pi}\int \frac{\mathrm{d}p}{\hbar}\ \mathrm{e}^{i\frac{p}{\hbar}(x-x')} = \delta(x-x')} \tag{A-40}$$

Cette formule est l'analogue de (A-32) avec, cette fois encore, la substitution de $\int \mathrm{d}p$ à $\sum_i$.

Calculons enfin le produit scalaire $(v_p, v_{p'})$ pour voir s'il existe un équivalent de la relation d'orthonormalisation. En utilisant encore (A-39), on obtient :

$$(v_p, v_{p'}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\ \ v_p^*(x)\ v_{p'}(x)$$

soit :

$$\boxed{(v_p, v_{p'}) = \frac{1}{2\pi}\int \frac{\mathrm{d}x}{\hbar}\ \mathrm{e}^{i\frac{x}{\hbar}(p'-p)} = \delta(p-p')} \tag{A-41}$$

Comparons (A-41) et (A-18). Au lieu d'avoir deux indices discrets i et j et un symbole de Kronecker δ_{ij}, on a maintenant deux indices continus p et p' et une fonction delta de la différence des indices, $\delta(p-p')$. Notons que si l'on fait $p = p'$, le produit scalaire (v_p, v_p) diverge ; on retrouve bien le fait que $v_p(x) \notin \mathscr{F}_x$. Bien que cela constitue un abus de langage, nous appellerons dans la suite la relation (A-41) une “relation d'orthonormalisation”. On dit aussi quelquefois que les $v_p(x)$ sont “orthonormés au sens de Dirac”.

La généralisation à trois dimensions ne représente pas de difficultés. On considère les ondes planes :

$$v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \tag{A-42}$$

Les fonctions de la base $\{\, v_p(\mathbf{r})\,\}$ dépendent maintenant des trois indices continus p_x, p_y, p_z, condensés dans la notation $\mathbf{p}$. On démontre alors aisément les formules

suivantes :

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}^3p \;\; \overline{\psi}(\mathbf{p}) \;\; v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \tag{A-43}$$

$$\overline{\psi}(\mathbf{p}) = (v_{\mathbf{p}}, \psi) = \int \mathrm{d}^3r \;\; v^*_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \; \psi(\mathbf{r}) \tag{A-44}$$

$$(\varphi, \psi) = \int \mathrm{d}^3p \;\; \overline{\varphi}^*(\mathbf{p}) \; \overline{\psi}(\mathbf{p}) \tag{A-45}$$

$$\int \mathrm{d}^3p \;\; v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \; v^*_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{A-46}$$

$$(v_{\mathbf{p}}, v_{\mathbf{p}'}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \tag{A-47}$$

qui généralisent (A-36), (A-37), (A-38), (A-40) et (A-41).

On peut donc considérer que les $v_p(\mathbf{r})$ constituent une "base continue". Toutes les formules établies plus haut pour la base dicrète $\{ u_i(\mathbf{r}) \}$ peuvent être étendues à cette base continue moyennant les règles de correspondance résumées dans le tableau (II-1).

$$\boxed{\begin{array}{c} i \leftrightarrow \mathbf{p} \\ \displaystyle\sum_i \leftrightarrow \int \mathrm{d}^3p \\ \delta_{ij} \leftrightarrow \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \end{array}}$$

Tableau (II-1)

A-3-b. Exemple des "fonctions delta"

Introduisons de même un ensemble de fonctions de $\mathbf{r}$, $\{ \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \}$, repérées par l'indice continu $\mathbf{r}_0$ (notation condensée pour x_0, y_0, z_0) et définies par :

$$\boxed{\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)} \tag{A-48}$$

$\{ \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \}$ représente l'ensemble des fonctions delta centrées aux divers points $\mathbf{r}_0$ de l'espace ; $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ n'est évidemment pas de carré sommable : $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \notin \mathscr{F}$.

Considérons alors les égalités suivantes valables pour toute fonction $\psi(\mathbf{r})$ appartenant à $\mathscr{F}$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}^3r_0 \;\; \psi(\mathbf{r}_0) \; \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \tag{A-49}$$

$$\psi(\mathbf{r}_0) = \int \mathrm{d}^3r \;\; \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}) \; \psi(\mathbf{r}) \tag{A-50}$$

On peut les réécrire d'après (A-48), sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}^3r_0 \;\; \psi(\mathbf{r}_0) \; \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \tag{A-51}$$

$$\psi(\mathbf{r}_0) = (\xi_{\mathbf{r}_0}, \psi) = \int \mathrm{d}^3r \;\; \xi^*_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \; \psi(\mathbf{r}) \tag{A-52}$$

(A-51) exprime que toute fonction $\psi(\mathbf{r}) \in \mathscr{F}$ peut se développer d'une façon et d'une seule suivant les $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$. (A-52) indique que la composante de $\psi(\mathbf{r})$ sur la

fonction $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ (on a ici affaire à des fonctions de base réelles) est précisément la valeur $\psi(\mathbf{r}_0)$ de $\psi(\mathbf{r})$ au point $\mathbf{r}_0$. (A-51) et (A-52) sont analogues à (A-19) et (A-21) : on remplace simplement l'indice discret i par l'indice continu $\mathbf{r}_0$, et $\sum_i$ par $\int \mathrm{d}^3 r_0$.

$\psi(\mathbf{r}_0)$ *est donc l'équivalent de* c_i : ces deux nombres complexes, qui dépendent soit de $\mathbf{r}_0$ soit de i, représentent les composantes de la même fonction $\psi(\mathbf{r})$ dans deux bases différentes $\{\, \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \,\}$ et $\{\, u_i(\mathbf{r}) \,\}$.

La formule (A-26) devient ici :

$$\boxed{(\varphi, \psi) = \int \mathrm{d}^3 r_0 \;\; \varphi^*(\mathbf{r}_0)\, \psi(\mathbf{r}_0)} \tag{A-53}$$

La définition (A-4) du produit scalaire apparaît alors simplement comme l'application de (A-26) au cas de la base continue $\{\, \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \,\}$.

Notons enfin que les $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ satisfont à des relations “d'orthonormalisation” et de fermeture du même type que celles des $v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$; on a en effet [formule (28) de l'Appendice II] :

$$\boxed{\int \mathrm{d}^3 r_0 \;\; \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\, \xi^*_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}') = \int \mathrm{d}^3 r_0 \;\; \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)\, \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \tag{A-54}$$

et :

$$\boxed{(\xi_{\mathbf{r}_0}, \xi_{\mathbf{r}'_0}) = \int \mathrm{d}^3 r \;\; \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_0) = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0)} \tag{A-55}$$

Toutes les formules établies pour la base discrète $\{\, u_i(\mathbf{r}) \,\}$ ont donc pu être généralisées à la base continue $\{\, \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \,\}$ moyennant les règles de correspondance résumées dans le tableau (II-2).

$$\boxed{\begin{array}{c} i \leftrightarrow \mathbf{r}_0 \\ \sum_i \leftrightarrow \int \mathrm{d}^3 r_0 \\ \delta_{ij} \leftrightarrow \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0) \end{array}}$$

Tableau (II-2)

Remarque importante :

L'utilité des bases continues que nous venons d'introduire apparaîtra plus clairement par la suite. Il ne faut pas perdre de vue cependant le point suivant : *à un état physique doit toujours correspondre une fonction d'onde de carré sommable.* En aucun cas $v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ ou $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ ne peuvent représenter l'état d'une particule. Ce sont uniquement des intermédiaires de calcul très commodes pour les opérations à effectuer sur les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ qui, elles, sont susceptibles de décrire un état physique.

Une situation analogue se rencontre en optique classique où l'onde plane monochromatique est une idéalisation très commode mathématiquement mais jamais réalisable physiquement : même les filtres les plus sélectifs

laissent toujours passer une bande de fréquences $\Delta\nu$ très petite mais non strictement nulle.

Il en est de même pour les fonctions $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$. On peut imaginer une fonction d'onde de carré sommable, extrêmement localisée autour de $\mathbf{r}_0$, par exemple :

$$\xi_{\mathbf{r}_0}^{(\varepsilon)}(\mathbf{r}) = \delta^{(\varepsilon)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \delta^{(\varepsilon)}(x - x_0)\delta^{(\varepsilon)}(y - y_0)\delta^{(\varepsilon)}(z - z_0)$$

où les $\delta^{(\varepsilon)}$ sont des fonctions présentant un pic de largeur ε et de hauteur $\dfrac{1}{\varepsilon}$, centré en x_0, y_0 ou z_0, et telles que $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \delta^{(\varepsilon)}(x - x_0)\,\mathrm{d}x = 1$ (voir au §1-b de l'Appendice II des exemples de telles fonctions). Quand $\varepsilon \longrightarrow 0$, $\xi_{\mathbf{r}_0}^{(\varepsilon)}(\mathbf{r}) \longrightarrow \xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ qui n'est plus de carré sommable. Mais en fait, il est impossible de réaliser un état physique correspondant à cette limite : aussi localisé que soit l'état physique d'une particule, ε n'est jamais strictement nul.

A-3-c. Généralisation : bases "orthonormées" continues

α. *Définition*

Généralisant les résultats obtenus dans les deux paragraphes précédents, nous appellerons *base "orthonormée" continue* un ensemble de fonctions de $\mathbf{r}$, $\{\, w_\alpha(\mathbf{r}) \,\}$, repérées par un indice continu α et satisfaisant aux deux relations suivantes, dites *d'orthonormalisation* et de *fermeture* :

$$(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \int \mathrm{d}^3r \;\; w_\alpha^*(\mathbf{r})\, w_{\alpha'}(\mathbf{r}) = \delta(\alpha - \alpha') \qquad \text{(A-56)}$$

$$\int \mathrm{d}\alpha \;\; w_\alpha(\mathbf{r})\, w_\alpha^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \qquad \text{(A-57)}$$

Remarques :

(i) Si $\alpha = \alpha'$, (w_α, w_α) diverge. Donc $w_\alpha(\mathbf{r}) \notin \mathscr{F}$.

(*ii*) α peut représenter plusieurs indices, comme c'est le cas pour $\mathbf{r}_0$ et $\mathbf{p}$ dans les exemples ci-dessus.

(*iii*) On peut imaginer des bases comportant à la fois des fonctions $u_i(\mathbf{r})$, repérées par un indice discret, et des fonctions $w_\alpha(\mathbf{r})$ repérées par un indice continu. Dans ce cas, l'ensemble des $u_i(\mathbf{r})$ ne forme pas une base ; il faut lui ajouter l'ensemble des $w_\alpha(\mathbf{r})$.

Citons un exemple de cette situation, celui du puits carré étudié au § D-2-c du Chapitre I (voir aussi le Complément $\mathrm{H_I}$). Nous verrons plus loin que l'ensemble des états stationnaires d'une particule dans un potentiel indépendant du temps constitue une base. Pour $E < 0$, nous avons des niveaux d'énergie discrets, auxquels correspondent des fonctions d'onde de carré sommable repérées par un indice discret. Mais ce ne sont pas les seuls états stationnaires possibles. L'équation (D-17) du Chapitre I admet également, pour toute valeur $E > 0$, des solutions bornées, mais s'étendant dans tout l'espace et donc de carré non sommable.

Dans le cas d'une base "mixte", discrète et continue, $\{ u_i(\mathbf{r}), w_\alpha(\mathbf{r}) \}$, les relations d'orthonormalisation s'écrivent :

$$\begin{aligned} &(u_i, u_j) = \delta_{ij} \\ &(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \delta(\alpha - \alpha') \\ &(u_i, w_\alpha) = 0 \end{aligned} \tag{A-58}$$

Quant à la relation de fermeture, elle devient :

$$\sum_i u_i(\mathbf{r})\ u_i^*(\mathbf{r}')\ + \int \mathrm{d}\alpha\ \ w_\alpha(\mathbf{r})\ \ w_\alpha^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{A-59}$$

β. *Composantes d'une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$*

On peut toujours écrire :

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}^3 r'\ \ \psi(\mathbf{r}')\ \ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{A-60}$$

En reportant l'expression de $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ donnée par (A-57) et en admettant qu'on peut intervertir $\int \mathrm{d}^3 r'$ et $\int \mathrm{d}\alpha$, on obtient :

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}\alpha \left[\int \mathrm{d}^3 r'\ \ w_\alpha^*(\mathbf{r}')\ \ \psi(\mathbf{r}') \right] w_\alpha(\mathbf{r}) \tag{A-61}$$

soit :

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}\alpha\ \ c(\alpha)\ \ w_\alpha(\mathbf{r})} \tag{A-62}$$

avec :

$$\boxed{c(\alpha) = (w_\alpha, \psi) = \int \mathrm{d}^3 r'\ \ w_\alpha^*(\mathbf{r}')\ \ \psi(\mathbf{r}')} \tag{A-63}$$

La relation (A-62) exprime que toute fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ se développe d'une façon et d'une seule sur les $w_\alpha(\mathbf{r})$, la composante $c(\alpha)$ de $\psi(\mathbf{r})$ sur $w_\alpha(\mathbf{r})$ étant égale d'après (A-63) au produit scalaire (w_α, ψ).

γ. *Expression du produit scalaire et de la norme en fonction des composantes*

Soient $\varphi(\mathbf{r})$ et $\psi(\mathbf{r})$ deux fonctions de carré sommable dont on connaît les composantes sur les $w_\alpha(\mathbf{r})$:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}\alpha\ \ b(\alpha)\ \ w_\alpha(\mathbf{r}) \tag{A-64}$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}\alpha'\ \ c(\alpha')\ \ w_{\alpha'}(\mathbf{r}) \tag{A-65}$$

Calculons leur produit scalaire :

$$\begin{aligned}(\varphi, \psi) &= \int \mathrm{d}^3 r \;\; \varphi^*(\mathbf{r}) \;\; \psi(\mathbf{r}) \\ &= \int \mathrm{d}\alpha \int \mathrm{d}\alpha' \;\; b^*(\alpha) \;\; c(\alpha') \int \mathrm{d}^3 r \;\; w^*_\alpha(\mathbf{r}) \;\; w_{\alpha'}(\mathbf{r})\end{aligned} \tag{A-66}$$

La dernière intégrale est donnée par (A-56) :

$$(\varphi, \psi) = \int \mathrm{d}\alpha \int \mathrm{d}\alpha' \;\; b^*(\alpha) \;\; c(\alpha') \;\; \delta(\alpha - \alpha')$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{(\varphi, \psi) = \int \mathrm{d}\alpha \;\; b^*(\alpha) \;\; c(\alpha)} \tag{A-67}$$

En particulier :

$$\boxed{(\psi, \psi) = \int \mathrm{d}\alpha \; |c(\alpha)|^2} \tag{A-68}$$

Toutes les formules du § A-2 se généralisent donc, suivant les règles de correspondance du tableau (II-3).

$$\boxed{\begin{array}{c} i \leftrightarrow \alpha \\ \displaystyle\sum_i \leftrightarrow \int \mathrm{d}\alpha \\ \delta_{ij} \leftrightarrow \delta(\alpha - \alpha') \end{array}}$$

Tableau (II-3)

Les formules les plus importantes établies dans ce § A sont rassemblées dans le tableau (II-4). En fait, il n'est pas nécessaire de les retenir sous cette forme : nous verrons que l'introduction des notations de Dirac permet de les retrouver très simplement.

Tableau (II-4)

	Base discrète $\{ u_i(\mathbf{r}) \}$	Base continue $\{ w_\alpha(\mathbf{r}) \}$
Relation d'ortho-normalisation	$(u_i, u_j) = \delta_{ij}$	$(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \delta(\alpha - \alpha')$
Relation de fermeture	$\sum_i u_i(\mathbf{r})\, u_i^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$	$\int \mathrm{d}\alpha\ w_\alpha(\mathbf{r})\, w_\alpha^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$
Développement d'une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$	$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i\, u_i(\mathbf{r})$	$\psi(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}\alpha\ c(\alpha)\ w_\alpha(\mathbf{r})$
Expression des composantes de $\psi(\mathbf{r})$	$c_i = (u_i, \psi) = \int \mathrm{d}^3 r\, u_i^*(\mathbf{r})\, \psi(\mathbf{r})$	$c(\alpha) = (w_\alpha, \psi) = \int \mathrm{d}^3 r\, w_\alpha^*(\mathbf{r})\, \psi(\mathbf{r})$
Produit scalaire	$(\varphi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i$	$(\varphi, \psi) = \int \mathrm{d}\alpha\ b^*(\alpha)\ c(\alpha)$
Carré de la norme	$(\psi, \psi) = \sum_i \lvert c_i \rvert^2$	$(\psi, \psi) = \int \mathrm{d}\alpha\ \lvert c(\alpha) \rvert^2$

B. Espace des états. Notations de Dirac

B-1. Introduction

Au Chapitre I, nous avons énoncé le postulat suivant : l'état quantique d'une particule est défini, à un instant donné, par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$. L'interprétation probabiliste de cette fonction d'onde exige qu'elle soit de carré sommable, ce qui nous a conduits à l'étude de l'espace $\mathscr{F}$ (§ A). Nous avons alors trouvé, en particulier, qu'une même fonction $\psi(\mathbf{r})$ peut être représentée par plusieurs ensembles distincts de composantes, correspondant chacun au choix d'une base [tableau (II-5)]. On peut interpréter ce résultat de la manière suivante : la donnée de $\{ c_i \}$, $\overline{\psi}(\mathbf{p})$ ou $c(\alpha)$ (si l'on a spécifié auparavant quelle base on utilise) caractérise tout aussi bien l'état d'une particule que celle de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$. D'ailleurs, $\psi(\mathbf{r})$ elle-même apparaît, dans le tableau (II-5), sur le même plan que $\{ c_i \}$, $\overline{\psi}(\mathbf{p})$ et $c(\alpha)$: la valeur $\psi(\mathbf{r}_0)$ que prend la fonction d'onde au point $\mathbf{r}_0$ de l'espace peut être considérée comme sa composante suivant une fonction déterminée $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ d'une base particulière [base des fonctions delta, *cf.* (A-48)].

Base	*Composantes de* $\psi(\mathbf{r})$
$u_i(\mathbf{r})$	$c_i, i = 1, 2, ..., n, ...$
$v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$	$\overline{\psi}(\mathbf{p})$
$\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$	$\psi(\mathbf{r}_0)$
$w_\alpha(\mathbf{r})$	$c(\alpha)$

Tableau (II-5)

Nous nous trouvons donc dans une situation analogue à celle que l'on connaît bien pour l'espace ordinaire R^3 : la position d'un point dans l'espace peut être repérée par un ensemble de trois nombres, qui sont ses coordonnées par rapport à un système d'axes défini à l'avance ; si l'on change de repère, au même point correspondra un autre ensemble de coordonnées. Mais la notion de vecteur géométrique et le calcul vectoriel permettent de s'affranchir de la référence à un système d'axes, ce qui simplifie considérablement les formules et les raisonnements.

C'est une démarche de ce type que nous allons entreprendre ici : tout état quantique d'une particule sera caractérisé par un *vecteur d'état*, appartenant à un espace abstrait $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$, appelé *espace des états* d'une particule. Le fait que l'espace $\mathscr{F}$ soit un sous-espace de L^2 entraîne que $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ est un sous-espace d'un espace de Hilbert. Nous allons définir les notations et les règles du calcul vectoriel dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$.

En réalité, l'introduction des vecteurs d'état et de l'espace des états n'apporte pas seulement une simplification du formalisme. Elle permet aussi sa généralisation. En effet, il existe des systèmes physiques dont la description quantique ne peut pas se faire à partir d'une fonction d'onde : nous verrons aux Chapitres IV et IX que c'est le cas, même si l'on a affaire à une seule particule, lorsque l'on tient compte des degrés de liberté de spin. Par conséquent, le premier postulat que nous poserons au Chapitre III sera le suivant : *l'état quantique d'un système physique quelconque est caractérisé par un vecteur d'état, appartenant à un espace* $\mathscr{E}$ *qui est l'espace des états du système.*

Nous allons donc, dans le reste de ce chapitre, développer le calcul vectoriel dans $\mathscr{E}$. Les notations que nous allons introduire et les résulats que nous obtiendrons sont valables quel que soit le système physique considéré. Toutefois, pour illustrer ces notions et résultats, nous les appliquerons au cas simple d'une particule (sans spin), puisque c'est celui que nous avons étudié jusqu'ici.

Nous commençerons, dans ce paragraphe, par définir les *notations de Dirac*, qui vont s'avérer très commodes pour les manipulations formelles que nous aurons à faire.

B-2. Vecteurs "kets" et vecteurs "bras"

B-2-a. Eléments de $\mathscr{E}$: kets

α. *Notation*

Un élément quelconque, ou vecteur, de l'espace $\mathscr{E}$ est appelé *vecteur-ket*, ou plus simplement *ket*. On le note par le symbole $|\ \rangle$, en mettant à l'intérieur un signe distinctif permettant de caractériser le ket correspondant par rapport à tous les autres, par exemple : $|\psi\rangle$.

En particulier, puisque la notion de fonction d'onde nous est maintenant familière, nous allons définir l'espace $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ des états d'une particule en associant à toute fonction de carré sommable $\psi(\mathbf{r})$ un vecteur-ket $|\,\psi\,\rangle$ de $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$:

$$\psi(\mathbf{r}) \in \mathscr{F} \iff |\,\psi\,\rangle \in \mathscr{E}_{\mathbf{r}} \tag{B-1}$$

Nous transposerons ensuite dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ les différentes opérations que nous avons introduites pour $\mathscr{F}$. Bien que $\mathscr{F}$ et $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ soient isomorphes, nous les distinguerons soigneusement pour éviter les confusions et ménager les possibilités de généralisation mentionnées au § B-1 ci-dessus. Insistons sur le fait qu'il n'apparaît plus dans $|\,\psi\,\rangle$ de dépendance par rapport à $\mathbf{r}$, mais seulement la lettre ψ qui rappelle à quelle fonction il est associé : $\psi(\mathbf{r})$ sera interprétée (§ E) comme l'ensemble des composantes du ket $|\,\psi\,\rangle$ sur une base particulière, $\mathbf{r}$ jouant le rôle d'un indice [*cf.* § A-3-b et tableau (II-5)]. Par conséquent, la procédure que nous adoptons pour définir un vecteur consiste à le caractériser au départ par ses composantes dans un système d'axes privilégié, qui sera par la suite ramené sur le même plan que tous les autres système d'axes.

Nous désignerons par $\mathscr{E}_x$ l'espace des états d'une particule (sans spin) à une seule dimension, c'est-à-dire l'espace abstrait construit comme en (B-1), mais à partir des fonctions d'onde dépendant de la seule variable x.

β. *Produit scalaire*

A tout couple de deux kets $|\,\varphi\,\rangle$ et $|\,\psi\,\rangle$ pris dans cet ordre, on associe un nombre complexe, qui est leur produit scalaire $(|\,\varphi\,\rangle, |\,\psi\,\rangle)$, satisfaisant aux diverses propriétés décrites par les équations (A-5), (A-6) et (A-7) ; nous réécrirons plus loin ces formules, dans la notation de Dirac, après avoir introduit la notion de "bra".

Dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$, le produit scalaire de deux kets coïncidera avec celui qui a été défini plus haut pour les fonctions d'onde associées.

B-2-b. Éléments du dual $\mathscr{E}^*$ de $\mathscr{E}$: bras

α. *Définition du dual $\mathscr{E}^*$*

Rappelons tout d'abord ce qu'est une *fonctionnelle linéaire* définie sur les kets $|\,\psi\,\rangle$ de $\mathscr{E}$. Une fonctionnelle linéaire χ est une opération linéaire qui, à tout ket $|\,\psi\,\rangle$, associe un nombre complexe :

$$\begin{aligned} &|\,\psi\,\rangle \in \mathscr{E} \xrightarrow{\chi} \text{nombre } \chi(|\,\psi\,\rangle) \\ &\chi(\lambda_1|\,\psi_1\,\rangle + \lambda_2|\,\psi_2\,\rangle) = \lambda_1\chi(|\,\psi_1\,\rangle) + \lambda_2\chi(|\,\psi_2\,\rangle) \end{aligned} \tag{B-2}$$

Il ne faut pas confondre fonctionnelle linéaire et opérateur linéaire. Il s'agit dans les deux cas d'opérations linéaires, mais à tout ket la première associe un nombre complexe, alors que la deuxième associe un autre ket.

On peut montrer que l'ensemble des fonctionnelles linéaires définies sur l'ensemble des kets $|\,\psi\,\rangle \in \mathscr{E}$ constitue un espace vectoriel, que l'on appelle *espace dual de $\mathscr{E}$* et que l'on note $\mathscr{E}^*$.

β. Notation bra pour les vecteurs de $\mathscr{E}^*$

Un élément quelconque, ou vecteur, de l'espace $\mathscr{E}^*$ est appelé *vecteur-bra*, ou plus simplement *bra*. On le note par le symbole $\langle\ |$. Par exemple, le bra $\langle \chi |$ désigne la fonctionnelle linéaire χ et nous utiliserons dorénavant la notation $\langle \chi | \psi \rangle$ pour désigner le *nombre* obtenu en faisant agir la fonctionnelle linéaire $\langle \chi | \in \mathscr{E}^*$ sur le ket $| \psi \rangle \in \mathscr{E}$:

$$\boxed{\chi(|\psi\rangle) = \langle \chi | \psi \rangle} \tag{B-3}$$

En anglais, le symbole $\langle\ |\ \rangle$ s'appelle “bracket” (crochet), d'où l'origine de la dénomination bra pour la partie gauche $\langle\ |$, ket pour la partie droite $|\ \rangle$ de ce symbole.

B-2-c. Correspondance entre kets et bras

α. A tout ket correspond un bra

L'existence d'un produit scalaire dans $\mathscr{E}$ va nous permettre de montrer maintenant qu'à tout ket $|\varphi\rangle \in \mathscr{E}$, on peut associer un élément de $\mathscr{E}^*$, c'est-à-dire un bra, que l'on notera $\langle \varphi |$.

En effet, le ket $|\varphi\rangle$ permet de définir une fonctionnelle linéaire : celle qui, à tout ket $|\psi\rangle \in \mathscr{E}$, fait correspondre (de façon linéaire) un nombre complexe égal au produit scalaire $(|\varphi\rangle, |\psi\rangle)$ de $|\psi\rangle$ par $|\varphi\rangle$. Soit $\langle \varphi |$ cette fonctionnelle linéaire ; elle est donc définie par la relation

$$\boxed{\langle \varphi | \psi \rangle = (|\varphi\rangle, |\psi\rangle)} \tag{B-4}$$

β. Cette correspondance est antilinéaire

Dans l'espace $\mathscr{E}$, le produit scalaire est antilinéaire par rapport au premier vecteur. Ceci s'écrit, dans la notation (B-4) :

$$\begin{aligned}(\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle, |\psi\rangle) &= \lambda_1^*(|\varphi_1\rangle, |\psi\rangle) + \lambda_2^*(|\varphi_2\rangle, |\psi\rangle) \\ &= \lambda_1^*\langle \varphi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^*\langle \varphi_2 | \psi \rangle \\ &= (\lambda_1^*\langle \varphi_1 | + \lambda_2^*\langle \varphi_2 |)|\psi\rangle \end{aligned} \tag{B-5}$$

Il ressort de (B-5) que le bra associé au ket $\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle$ est le bra $\lambda_1^*\langle \varphi_1 | + \lambda_2^*\langle \varphi_2 |$:

$$\boxed{\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle \Longrightarrow \lambda_1^*\langle \varphi_1 | + \lambda_2^*\langle \varphi_2 |} \tag{B-6}$$

La correspondance ket $\Longrightarrow$ bra est donc antilinéaire.

Remarque :

Si λ est un nombre complexe, et $|\psi\rangle$ un ket, $\lambda|\psi\rangle$ est un ket ($\mathscr{E}$ est un espace vectoriel). On est parfois amené à le noter $|\lambda\psi\rangle$:

$$|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \tag{B-7}$$

Il faut alors prendre garde au fait que $\langle \lambda\psi |$ *représente le bra associé au ket* $|\lambda\psi\rangle$. La correspondance entre ket et bra étant antilinéaire, on a donc :

$$\langle \lambda\psi | = \lambda^*\langle \psi | \tag{B-8}$$

γ. *Notation de Dirac pour le produit scalaire*

Nous disposons maintenant de deux notations distinctes pour désigner le produit scalaire de $|\,\psi\,\rangle$ par $|\,\varphi\,\rangle$: $(|\,\varphi\,\rangle, |\,\psi\,\rangle)$ ou $\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle$, $\langle\,\varphi\,|$ étant le bra associé au ket $|\,\varphi\,\rangle$. Dorénavant nous utiliserons uniquement la notation $\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle$, dite de Dirac. Le tableau (II-6) résume, en notations de Dirac, les propiétés du produit scalaire, déjà données au § A-1-b.

$$\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle = \langle\,\psi\,|\,\varphi\,\rangle^* \tag{B-9}$$

$$\langle\,\varphi\,|\,\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\,\rangle = \lambda_1\,\langle\,\varphi\,|\,\psi_1\,\rangle + \lambda_2\,\langle\,\varphi\,|\,\psi_2\,\rangle \tag{B-10}$$

$$\langle\,\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2\,|\,\psi\,\rangle = \lambda_1^*\,\langle\,\varphi_1\,|\,\psi\,\rangle + \lambda_2^*\,\langle\,\varphi_2\,|\,\psi\,\rangle \tag{B-11}$$

$$\langle\,\psi\,|\,\psi\,\rangle \text{ réel, positif ; nul si et seulement si } |\,\psi\,\rangle = 0 \tag{B-12}$$

Tableau (II-6)

δ. *A tout bra correspond-il un ket ?*

Si à tout ket correspond un bra, nous allons voir sur deux exemples choisis dans $\mathscr{F}$, qu'on peut trouver des bras auxquels ne correspondent pas de kets. Nous montrerons ensuite pourquoi cette difficulté n'est pas gênante en mécanique quantique.

(i) Contre-exemples choisis dans $\mathscr{F}$

Pour simplifier nous raisonnerons à une dimension. Soit $\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x)$ une fonction réelle suffisamment régulière, telle que $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\ \xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x) = 1$, et ayant la forme d'un pic de largeur ε, de hauteur $1/\varepsilon$, centré en $x = x_0$ [voir la Fig. 1 ; $\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x)$ est par exemple une des fonctions considérées au § 1-b de l'Appendice II]. Si $\varepsilon \neq 0$, $\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x) \in \mathscr{F}_x$ (le carré de sa norme est de l'ordre de $1/\varepsilon$) ; désignons par $|\,\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}\,\rangle$ le ket correspondant :

$$\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x) \Longleftrightarrow |\,\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}\,\rangle \tag{B-13}$$

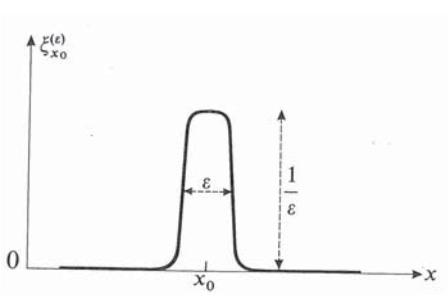


FIGURE 1 – $\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}$ *est une fonction présentant un pic en* $x = x_0$ *(de largeur* ε *et de hauteur* $1/\varepsilon$*) et dont l'intégrale entre* $-\infty$ *et* $+\infty$ *est égale à l'unité.*

Si $\varepsilon \neq 0$, $|\, \xi_{x_0}^{(\varepsilon)} \,\rangle \in \mathscr{E}_x$. Soit $\langle\, \xi_{x_0}^{(\varepsilon)} \,|$ le bra associé à ce ket ; pour tout $|\, \psi \,\rangle \in \mathscr{E}_x$, on a :

$$\langle\, \xi_{x_0}^{(\varepsilon)} \,|\, \psi \,\rangle = (\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \;\; \xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x)\; \psi(x) \tag{B-14}$$

Faisons maintenant tendre ε vers zéro. D'une part :

$$\operatorname*{Lim}_{\varepsilon \to 0} \xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x) = \xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x) \notin \mathscr{F}_x \tag{B-15}$$

[le carré de la norme de $\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x)$, qui est de l'ordre de $1/\varepsilon$, diverge quand $\varepsilon \longrightarrow 0$] ; donc :

$$\operatorname*{Lim}_{\varepsilon \to 0} |\, \xi_{x_0}^{(\varepsilon)} \,\rangle \notin \mathscr{E}_x \tag{B-16}$$

D'autre part, l'intégrale (B-14) tend, losque $\varepsilon \longrightarrow 0$, vers une limite parfaitement définie $\psi(x_0)$ [puisque, pour ε suffisamment petit, on peut remplacer dans (B-14) $\psi(x)$ par $\psi(x_0)$ et le sortir de l'intégrale]. Par suite, $\langle\, \xi_{x_0}^{(\varepsilon)} \,|$ tend vers un bra que nous noterons $\langle\, \xi_{x_0} \,|$: $\langle\, \xi_{x_0} \,|$ est la fonctionnelle linéaire qui fait correspondre, à tout ket $|\, \psi \,\rangle$ de $\mathscr{E}_x$, la valeur $\psi(x_0)$ prise au point x_0 par la fonction d'onde associée :

$$\begin{aligned} &\operatorname*{Lim}_{\varepsilon \to 0} \langle\, \xi_{x_0}^{(\varepsilon)} \,| = \langle\, \xi_{x_0} \,| \in \mathscr{E}_x^* \\ &\text{Si } |\, \psi \,\rangle \in \mathscr{E}_x \;,\; \langle\, \xi_{x_0} \,|\, \psi \,\rangle = \psi(x_0) \end{aligned} \tag{B-17}$$

On voit donc que *le bra* $\langle\, \xi_{x_0} \,|$ *existe, mais qu'il ne lui correspond pas de ket.*

Considérons de même une onde plane tronquée en dehors d'un intervalle de largeur L :

$$v_{p_0}^{(L)}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, \mathrm{e}^{ip_0 x/\hbar} \;\; \text{si} \;\; -\frac{L}{2} \leqslant x \leqslant +\frac{L}{2} \tag{B-18}$$

la fonction $v_{p_0}^{(L)}(x)$ s'annulant rapidement (tout en restant continue et dérivable) à l'extérieur de cet intervalle. Nous noterons $|\, v_{p_0}^{(L)} \,\rangle$ le ket associé à $v_{p_0}^{(L)}(x)$:

$$v_{p_0}^{(L)}(x) \in \mathscr{F}_x \Longleftrightarrow |\, v_{p_0}^{(L)} \,\rangle \in \mathscr{E}_x \tag{B-19}$$

Le carré de la norme de $|\, v_{p_0}^{(L)} \,\rangle$, qui vaut pratiquement $L/2\pi\hbar$, diverge si $L \longrightarrow \infty$. Donc :

$$\operatorname*{Lim}_{L \to \infty} |\, v_{p_0}^{(L)} \,\rangle \notin \mathscr{E}_x \tag{B-20}$$

Étudions maintenant le bra $\langle\, v_{p_0}^{(L)} \,|$ associé à $|\, v_{p_0}^{(L)} \,\rangle$. Pour tout $|\, \psi \,\rangle \in \mathscr{E}_x$, on a :

$$\langle\, v_{p_0}^{(L)} \,|\, \psi \,\rangle = (v_{p_0}^{(L)}, \psi) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-L/2}^{+L/2} \mathrm{d}x \; \mathrm{e}^{-ip_0 x/\hbar}\; \psi(x) \tag{B-21}$$

Quand $L \longrightarrow \infty$, $\langle\, v_{p_0}^{(L)} \,|\, \psi \,\rangle$ a une limite : la valeur $\overline{\psi}(p_0)$ de la transformée de Fourier $\overline{\psi}(p)$ de $\psi(x)$ pour $p = p_0$. Donc $\langle\, v_{p_0}^{(L)} \,|$ tend, lorsque $L \longrightarrow \infty$, vers un bra parfaitement défini $\langle\, v_{p_0} \,|$:

$$\begin{aligned} &\operatorname*{Lim}_{L \to \infty} \langle\, v_{p_0}^{(L)} \,| = \langle\, v_{p_0} \,| \in \mathscr{E}_x^* \\ &\text{Si } |\, \psi \,\rangle \in \mathscr{E}_x \;,\; \langle\, v_{p_0} \,|\, \psi \,\rangle = \overline{\psi}(p_0) \end{aligned} \tag{B-22}$$

Ici encore, *aucun ket ne correspond au bra* $\langle\, v_{p_0} \,|$.

(*ii*) Solution physique aux difficultés précédentes

Cette dissymétrie de la correspondance entre kets et bras est liée, comme le montrent les exemples précédents, à l'existence de "bases continues" pour $\mathscr{F}_x$: les fonctions constituant ces "bases" n'appartiennent pas à $\mathscr{F}_x$, et on ne peut donc pas leur associer un ket de $\mathscr{E}_x$; pourtant, leur produit scalaire avec une fonction quelconque de $\mathscr{F}_x$ est défini, ce qui permet de leur associer une fonctionnelle linéaire dans $\mathscr{E}_x$, c'est-à-dire un bra appartenant à $\mathscr{E}_x^*$. La raison pour laquelle on utilise de telles "bases continues" tient à leur commodité pour certains calculs pratiques. La même raison (elle apparaîtra plus clairement dans la suite) amène ici à rétablir la symétrie entre kets et bras en introduisant des "kets généralisés", définis à partir de fonctions qui ne sont pas de carré sommable, mais dont le produit scalaire avec toute fonction de $\mathscr{F}_x$ existe : nous travaillerons donc dans la suite avec des "kets" tels que $|\,\xi_{x_0}\,\rangle$ ou $|\,v_{p_0}\,\rangle$, associés à $\xi_{x_0}(x)$ ou $v_{p_0}(x)$. Il ne faut pas oublier que ces "kets" généralisés ne peuvent pas, à strictement parler, représenter des états physiques ; ce sont seulement des intermédiaires de calcul commodes pour certaines opérations que l'on aura à effectuer sur les véritables kets de l'espace $\mathscr{E}_x$ qui, eux, caractérisent des états quantiques effectivement réalisables.

Cette façon de procéder pose un certain nombre de problèmes mathématiques que l'on peut étudier en adoptant le point de vue physique suivant : $|\,\xi_{x_0}\,\rangle$ (ou $|\,v_{p_0}\,\rangle$) désigne en fait $|\,\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}\,\rangle$ (ou $|\,v_{p_0}^{(L)}\,\rangle$) où ε est une longueur très petite (ou L une longueur très grande) devant toutes celles qui interviennent dans le problème étudié ; dans tous les calculs intermédiaires où apparaissent $|\,\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}\,\rangle$ (ou $|\,v_{p_0}^{(L)}\,\rangle$), on ne passe jamais à la limite $\varepsilon = 0$ (ou $L \longrightarrow \infty$), de sorte qu'on travaille toujours dans $\mathscr{E}_x$. Le résultat physique obtenu à la fin du calcul sera très peu sensible à la valeur de ε, pourvu que celle-ci soit suffisamment petite par rapport à toutes les autres longueurs : on pourra alors négliger ε, c'est-à-dire poser $\varepsilon = 0$ dans le résultat (la procédure est analogue pour L).

On pourrait alors objecter que, contrairement à $\{\,\xi_{x_0}(x)\,\}$ et $\{\,v_{p_0}(x)\,\}$, $\{\,\xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x)\,\}$ et $\{\,v_{p_0}^{(L)}(x)\,\}$ ne sont pas vraiment des bases dans $\mathscr{F}_x$, dans la mesure où elles ne satisfont pas rigoureusement à la relation de fermeture. En fait, elles y obéissent de façon approchée. En effet, on voit par exemple que l'expression $\displaystyle\int \mathrm{d}x_0\; \xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x)\; \xi_{x_0}^{(\varepsilon)}(x')$ est une fonction de $(x - x')$ qui peut constituer une excellente approximation de $\delta(x - x')$: sa représentation graphique est pratiquement un triangle de base 2ε, de hauteur $\dfrac{1}{\varepsilon}$, et centré en $x - x' = 0$ (Appendice II, § 1-c-iv) ; si ε est négligeable devant toutes les longueurs du problème, la différence avec $\delta(x - x')$ sera inappréciable physiquement.

De façon générale, le dual $\mathscr{E}^*$ de l'espace des états $\mathscr{E}$ ne lui est pas isomorphe, sauf bien sûr si $\mathscr{E}$ est de dimension finie [5] : si à tout ket $|\,\psi\,\rangle$ de $\mathscr{E}$ correspond un bra $\langle\,\psi\,|$ dans $\mathscr{E}^*$, la réciproque n'est pas vraie. Toutefois, nous conviendrons d'utiliser, en plus des vecteurs appartenant à $\mathscr{E}$ (dont la norme est finie), des *kets généralisés* de norme infinie mais dont le produit scalaire avec tout ket de $\mathscr{E}$ est fini. Ainsi, à chaque bra $\langle\,\varphi\,|$ de $\mathscr{E}^*$ correspondra un ket. Mais les kets généralisés ne représentent pas des états physiques du système.

B-3. Opérateurs linéaires

B-3-a. Définitions

Ce sont les mêmes que celles du § A-1-c.

5. On sait que le dual de l'espace de Hilbert L^2 lui est isomorphe ; cependant, nous avons pris pour espace $\mathscr{F}$ des fonctions d'onde un sous-espace de L^2, ce qui explique pourquoi $\mathscr{F}^*$ est "plus grand" que $\mathscr{F}$.

Un opérateur linéaire A fait correspondre à tout ket $|\,\psi\,\rangle \in \mathscr{E}$ un autre ket $|\,\psi\,\rangle' \in \mathscr{E}$, la correspondance étant linéaire :

$$|\,\psi'\,\rangle = A\,|\,\psi\,\rangle \tag{B-23}$$

$$A(\lambda_1\,|\,\psi_1\,\rangle + \lambda_2\,|\,\psi_2\,\rangle) = \lambda_1\,A\,|\,\psi_1\,\rangle + \lambda_2\,A\,|\,\psi_2\,\rangle \tag{B-24}$$

Le produit de deux opérateurs linéaires A et B, noté AB, est défini de la façon suivante :

$$(AB)\,|\,\psi\,\rangle = A(B\,|\,\psi\,\rangle) \tag{B-25}$$

B agit d'abord sur $|\,\psi\,\rangle$ pour donner le ket $B\,|\,\psi\,\rangle$; A agit ensuite sur le ket $B\,|\,\psi\,\rangle$. En général $AB \neq BA$. Le commutateur $[A, B]$ de A et B est par définition :

$$[A, B] = AB - BA \tag{B-26}$$

Soient deux kets $|\,\varphi\,\rangle$ et $|\,\psi\,\rangle$. On appelle *élément de matrice* de A entre $|\,\varphi\,\rangle$ et $|\,\psi\,\rangle$, le produit scalaire :

$$\langle\,\varphi\,|\;(A\,|\,\psi\,\rangle) \tag{B-27}$$

C'est, par suite, *un nombre* qui dépend linéairement de $|\,\psi\,\rangle$ et antilinéairement de $|\,\varphi\,\rangle$.

B-3-b. Exemples d'opérateurs linéaires : projecteurs

α. Remarque importante sur les notations de Dirac

Nous commençons à apercevoir, d'après ce qui précède, la simplicité et la commodité du formalisme de Dirac. En effet, on note $\langle\,\varphi\,|$ une fonctionnelle linéaire (un bra), et $\langle\,\psi_1\,|\,\psi_2\,\rangle$ le produit scalaire de deux kets $|\,\psi_1\,\rangle$ et $|\,\psi_2\,\rangle$. Le nombre que la fonctionnelle linéaire $\langle\,\varphi\,|$ associe à un ket quelconque $|\,\psi\,\rangle$ s'écrit alors simplement en juxtaposant les symboles $\langle\,\varphi\,|$ et $|\,\psi\,\rangle$: $\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle$; c'est le produit scalaire de $|\,\psi\,\rangle$ par le ket $|\,\varphi\,\rangle$ correspondant à $\langle\,\varphi\,|$ (d'où l'intérêt d'avoir une correspondance biunivoque entre kets et bras).

Supposons maintenant que nous écrivions $\langle\,\varphi\,|$ et $|\,\psi\,\rangle$ dans l'ordre inverse :

$$|\,\psi\,\rangle\;\langle\,\varphi\,| \tag{B-28}$$

Si nous nous en tenons à la règle de juxtaposition des symboles, cette expression représente un opérateur. En effet, prenons un ket quelconque $|\,\chi\,\rangle$ et considérons :

$$|\,\psi\,\rangle\;\langle\,\varphi\,|\,\chi\,\rangle \tag{B-29}$$

Nous savons déjà que $\langle\,\varphi\,|\,\chi\,\rangle$ est un nombre complexe ; par conséquent, (B-29) est un ket, obtenu en multipliant $|\,\psi\,\rangle$ par le scalaire $\langle\,\varphi\,|\,\chi\,\rangle$. $|\,\psi\,\rangle\;\langle\,\varphi\,|$, appliqué à un ket quelconque, donne un autre ket : c'est un opérateur.

On voit donc que *l'ordre dans lequel se succèdent les symboles a une importance cruciale.* Il n'y a que les nombres complexes dont on peut changer la place

sans dommage, à cause de la linéarité de l'espace $\mathscr{E}$ et des opérateurs que nous utiliserons ; en effet, si λ est un nombre :

$$\begin{cases} |\,\psi\,\rangle\,\lambda = \lambda\,|\,\psi\,\rangle \\ \langle\,\psi\,|\,\lambda = \lambda\,\langle\,\psi\,| \\ A\lambda\,|\,\psi\,\rangle = \lambda A\,|\,\psi\,\rangle \qquad \text{(où } A \text{ est un opérateur linéaire)} \\ \langle\,\varphi\,|\,\lambda\,|\,\psi\,\rangle = \lambda\,\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle = \langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle\,\lambda \end{cases} \tag{B-30}$$

Mais, pour les kets, bras et opérateurs, il faudra toujours bien prendre garde de respecter leur ordre dans l'écriture des formules : c'est là le prix de la simplicité dans le formalisme de Dirac.

β. *Projecteur P_ψ sur un ket $|\,\psi\,\rangle$*

Soit $|\,\psi\,\rangle$ un ket normé à l'unité :

$$\langle\,\psi\,|\,\psi\,\rangle = 1 \tag{B-31}$$

Considérons l'opérateur P_ψ défini par :

$$P_\psi = |\,\psi\,\rangle\,\langle\,\psi\,| \tag{B-32}$$

et appliquons-le à un ket $|\,\varphi\rangle$ quelconque :

$$P_\psi\,|\,\varphi\,\rangle = |\,\psi\,\rangle\,\langle\,\psi\,|\,\varphi\,\rangle \tag{B-33}$$

P_ψ, agissant sur un ket quelconque $|\,\varphi\rangle$, donne un ket proportionnel à $|\,\psi\,\rangle$; le coefficient de proportionnalité $\langle\,\psi\,|\,\varphi\,\rangle$ est le produit scalaire de $|\,\varphi\rangle$ par $|\,\psi\,\rangle$.

La signification "géométrique" de P_ψ est donc claire : c'est l'opérateur de "projection orthogonale" sur le ket $|\,\psi\,\rangle$.

Cette interprétation est confirmée par le fait que $P_\psi^2 = P_\psi$ (projeter deux fois de suite un vecteur donné est équivalent à le projeter une seule fois). En effet :

$$P_\psi^2 = P_\psi P_\psi = |\,\psi\,\rangle\,\langle\,\psi\,|\,\psi\,\rangle\,\langle\,\psi\,| \tag{B-34}$$

Dans cette expression, $\langle\,\psi\,|\,\psi\,\rangle$ est un nombre, qui vaut d'ailleurs 1 [formule (B-31)]. Donc :

$$P_\psi^2 = |\,\psi\,\rangle\,\langle\,\psi\,| = P_\psi \tag{B-35}$$

γ. *Projecteur sur un sous-espace*

Soient $|\,\varphi_1\,\rangle$, $|\,\varphi_2\,\rangle$, ..., $|\,\varphi_q\,\rangle$, q vecteurs normés, orthogonaux les uns aux autres :

$$\langle\,\varphi_i\,|\,\varphi_j\,\rangle = \delta_{ij} \quad ; \quad i, j = 1, 2, ..., q \tag{B-36}$$

Désignons par $\mathscr{E}_q$ le sous-espace de $\mathscr{E}$ sous-tendu par ces q vecteurs.

Soit P_q l'opérateur linéaire défini par :

$$P_q = \sum_{i=1}^{q} |\, \varphi_i \,\rangle \langle\, \varphi_i \,| \tag{B-37}$$

Calculons P_q^2 :

$$P_q^2 = \sum_{i=1}^{q} \sum_{j=1}^{q} |\, \varphi_i \,\rangle \langle\, \varphi_i \,|\, \varphi_j \,\rangle \langle\, \varphi_j \,| \tag{B-38}$$

ce qui donne, en utilisant (B-36) :

$$P_q^2 = \sum_{i=1}^{q} \sum_{j=1}^{q} |\, \varphi_i \,\rangle \langle\, \varphi_j \,|\, \delta_{ij} = \sum_{i=1}^{q} |\, \varphi_i \,\rangle \langle\, \varphi_i \,| = P_q \tag{B-39}$$

P_q est donc un projecteur. Il est facile de voir que P_q projette sur le sous-espace $\mathscr{E}_q$. En effet, quel que soit $|\, \psi \,\rangle \in \mathscr{E}$:

$$P_q \,|\, \psi \,\rangle = \sum_{i=1}^{q} |\, \varphi_i \,\rangle \langle\, \varphi_i \,|\, \psi \,\rangle \tag{B-40}$$

P_q agissant sur $|\, \psi \,\rangle$ donne la superposition linéaire des projections de $|\, \psi \,\rangle$ sur les divers $|\, \varphi_i \,\rangle$, c'est-à-dire la projection de $|\, \psi \,\rangle$ sur le sous-espace $\mathscr{E}_q$.

B-4. Conjugaison hermitique

B-4-a. Action d'un opérateur linéaire sur un bra

Jusqu'à présent, nous avons défini l'action d'un opérateur linéaire A uniquement sur les kets. Nous allons voir maintenant que l'on peut définir également l'action de A sur les bras.

Soit $\langle\, \varphi \,|$ un bra bien déterminé, et considérons l'ensemble de tous les kets $|\, \psi \,\rangle$. A chacun de ces kets on peut associer le nombre complexe $\langle\, \varphi \,|\, (A \,|\, \psi \,\rangle)$, déjà défini plus haut comme l'élément de matrice de A entre $|\, \varphi \rangle$ et $|\, \psi \,\rangle$. Comme A est linéaire et que le produit scalaire dépend linéairement du ket, le nombre $\langle\, \varphi \,|\, (A \,|\, \psi \,\rangle)$ dépend linéairement de $|\, \psi \,\rangle$. Nous pouvons ainsi, $\langle\, \varphi \,|$ et A étant fixés, associer à tout ket $|\, \psi \,\rangle$ un nombre qui dépend linéairement de $|\, \psi \,\rangle$. La donnée de $\langle\, \varphi \,|$ et A définit donc une nouvelle fonctionnelle linéaire sur les kets de $\mathscr{E}$, c'est-à-dire un nouveau bra appartenant à $\mathscr{E}^*$. Nous noterons ce nouveau bra $\langle\, \varphi \,|\, A$. La relation définissant $\langle\, \varphi \,|\, A$ s'écrit donc :

$$\boxed{(\langle\, \varphi \,|\, A) \,|\, \psi \,\rangle = \langle\, \varphi \,|\, (A \,|\, \psi \,\rangle)} \tag{B-41}$$

L'opérateur A associe à tout bra $\langle\, \varphi \,|$ un nouveau bra $\langle\, \varphi \,|\, A$. Montrons que la correspondance est linéaire. Considérons pour cela une combinaison linéaire des bras $\langle\, \varphi_1 \,|$ et $\langle\, \varphi_2 \,|$:

$$\langle\, \chi \,| = \lambda_1 \langle\, \varphi_1 \,| + \lambda_2 \langle\, \varphi_2 \,| \tag{B-42}$$

(ce qui signifie que $\langle \chi | \psi \rangle = \lambda_1 \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \lambda_2 \langle \varphi_2 | \psi \rangle$). On a d'après (B-41) :

$$\begin{aligned}(\langle \chi | A) | \psi \rangle &= \langle \chi | (A | \psi \rangle) \\ &= \lambda_1 \langle \varphi_1 | (A | \psi \rangle) + \lambda_2 \langle \varphi_2 | (A | \psi \rangle) \\ &= \lambda_1 (\langle \varphi_1 | A) | \psi \rangle + \lambda_2 (\langle \varphi_2 | A) | \psi \rangle)\end{aligned} \tag{B-43}$$

$| \psi \rangle$ étant quelconque, on en déduit :

$$\begin{aligned}\langle \chi | A &= (\lambda_1 \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 |) A \\ &= \lambda_1 \langle \varphi_1 | A + \lambda_2 \langle \varphi_2 | A\end{aligned} \tag{B-44}$$

L'équation (B-41) définit donc une opération linéaire sur les bras. Le bra $\langle \varphi | A$ est le bra résultant de l'action de l'opérateur linéaire A sur le bra $\langle \varphi |$.

Remarques :

(i) Avec la définition (B-41) de $\langle \varphi | A$, on voit que la place de la parenthèse dans le symbole définissant l'élément de matrice de A entre $| \varphi \rangle$ et $| \psi \rangle$ n'a pas d'importance. Aussi désignerons-nous désormais cet élément de matrice par la notation $\langle \varphi | A | \psi \rangle$:

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = (\langle \varphi | A) | \psi \rangle = \langle \varphi | (A | \psi \rangle) \tag{B-45}$$

(ii) L'ordre relatif de $\langle \varphi |$ et A est très important dans la notation $\langle \varphi | A$: il faut écrire $\langle \varphi | A$ et non $A \langle \varphi |$. En effet, $\langle \varphi | A$ agissant sur un ket $| \psi \rangle$ donne un nombre $\langle \varphi | A | \psi \rangle$; $\langle \varphi | A$ est donc bien un bra. Par contre $A \langle \varphi |$, agissant sur un ket $| \psi \rangle$, donnerait $A \langle \varphi | \psi \rangle$, c'est-à-dire un opérateur (l'opérateur A multiplié par le nombre $\langle \varphi | \psi \rangle$). Nous n'avons pas dédini d'objet mathématique de cette sorte : $A \langle \varphi |$ n'a donc pas de signification.

B-4-b. Opérateur adjoint $A^\dagger$ d'un opérateur linéaire A

Nous allons voir maintenant que la correspondance entre kets et bras, étudiée au § B-2-c, permet d'associer, à tout opérateur linéaire A, un autre opérateur linéaire $A^\dagger$, appelé opérateur adjoint (ou conjugué hermitique) de A.

Soit en effet $| \psi \rangle$ un ket quelconque de $\mathscr{E}$. L'opérateur A lui associe un autre ket $| \psi' \rangle = A | \psi \rangle$ de $\mathscr{E}$ (Fig. 2).

Au ket $| \psi \rangle$ correspond un bra $\langle \psi |$; de même, à $| \psi' \rangle$ correspond $\langle \psi' |$. Cette correspondance entre kets et bras permet alors de définir l'action de l'opérateur $A^\dagger$ sur les bras : au bra $\langle \psi |$ correspondant au ket $| \psi \rangle$, l'opérateur $A^\dagger$ associe le bra $\langle \psi' |$ correspondant au ket $| \psi' \rangle = A | \psi \rangle$; on note : $\langle \psi' | = \langle \psi | A^\dagger$.

Montrons que la relation $\langle \psi' | = \langle \psi | A^\dagger$ est linéaire. En effet, au bra $\lambda_1 \langle \psi_1 | + \lambda_2 \langle \psi_2 |$ correspond le ket $\lambda_1^* | \psi_1 \rangle + \lambda_2^* | \psi_2 \rangle$ (la correspondance entre bra et ket est antilinéaire). L'opérateur A transforme $\lambda_1^* | \psi_1 \rangle + \lambda_2^* | \psi_2 \rangle$ en $\lambda_1^* A | \psi_1 \rangle + \lambda_2^* A | \psi_2 \rangle = \lambda_1^* | \psi_1' \rangle + \lambda_2^* | \psi_2' \rangle$. A ce ket correspond enfin le bra $\lambda_1 \langle \psi_1' | + \lambda_2 \langle \psi_2' | = \lambda_1 \langle \psi_1 | A^\dagger + \lambda_2 \langle \psi_2 | A^\dagger$. On en conclut que :

$$(\lambda_1 \langle \psi_1 | + \lambda_2 \langle \psi_2 |) A^\dagger = \lambda_1 \langle \psi_1 | A^\dagger + \lambda_2 \langle \psi_2 | A^\dagger \tag{B-46}$$

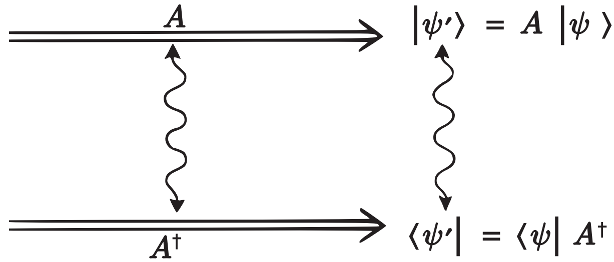


FIGURE 2 – *Définition de l'opérateur adjoint $A^\dagger$ d'un opérateur A à partir de la correspondance entre kets et bras.*

$A^\dagger$ est donc un opérateur linéaire, défini par la formule :

$$\boxed{|\,\psi'\,\rangle = A\,|\,\psi\,\rangle \Longleftrightarrow \langle\,\psi'\,| = \langle\,\psi\,|\,A^\dagger} \qquad \text{(B-47)}$$

On déduit aisément de (B-47) une autre relation importante satisfaite par l'opérateur $A^\dagger$. En effet, on peut toujours écrire, d'après les propriétés du produit scalaire :

$$\langle\,\psi'\,|\,\varphi\,\rangle = \langle\,\varphi\,|\,\psi'\,\rangle^* \qquad \text{(B-48)}$$

$|\,\varphi\,\rangle$ étant un ket quelconque de $\mathscr{E}$. En utilisant les expressions (B-47) pour $|\,\psi'\,\rangle$ et $\langle\,\psi'\,|$, on obtient :

$$\boxed{\langle\,\psi\,|\,A^\dagger\,|\,\varphi\,\rangle = \langle\,\varphi\,|\,A\,|\,\psi\,\rangle^*} \qquad \text{(B-49)}$$

relation valable quels que soient $|\,\varphi\,\rangle$ et $|\,\psi\,\rangle$.

Remarque sur les notations :

Nous avons déjà mentionné plus haut une notation qui peut prêter à confusion : $|\,\lambda\,\psi\,\rangle$ et $\langle\,\lambda\,\psi\,|$, où λ est un scalaire [formules (B-7) et (B-8)]). Le même problème se rencontre à propos des notations $|\,A\,\psi\,\rangle$ et $\langle\,A\,\psi\,|$, où A est un opérateur linéaire. $|\,A\,\psi\,\rangle$ est une autre notation pour désigner le ket $A\,|\,\psi\,\rangle$:

$$|\,A\,\psi\,\rangle = A\,|\,\psi\,\rangle \qquad \text{(B-50)}$$

$\langle\,A\,\psi\,|$ est le bra associé au ket $|\,A\,\psi\,\rangle$. En utilisant (B-50) et (B-57), on voit que :

$$\langle\,A\,\psi\,| = \langle\,\psi\,|\,A^\dagger \qquad \text{(B-51)}$$

Lorsqu'on fait sortir un opérateur linéaire A du symbole bra, il faut le remplacer par son adjoint $A^\dagger$ (et le faire sortir à droite).

B-4-c. Propriétés de la correspondance entre un opérateur et son adjoint

En utilisant (B-47) ou (B-49), on démontre aisément que :

$$(A^\dagger)^\dagger = A \tag{B-52}$$

$$(\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger \qquad \text{(où } \lambda \text{ est un nombre)} \tag{B-53}$$

$$(A+B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger \tag{B-54}$$

Calculons enfin $(AB)^\dagger$. Considérons pour cela le ket $|\,\varphi\,\rangle = AB\,|\,\psi\,\rangle$. Écrivons-le $|\,\varphi\,\rangle = A\,|\,\chi\,\rangle$, en posant : $|\,\chi\,\rangle = B\,|\,\psi\,\rangle$. Alors :

$$\langle\,\varphi\,| = \langle\,\psi\,|\,(AB)^\dagger = \langle\,\chi\,|\,A^\dagger = \langle\,\psi\,|\,B^\dagger A^\dagger$$

car $\langle\,\chi\,| = \langle\,\psi\,|\,B^\dagger$. On en déduit :

$$\boxed{(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger} \tag{B-55}$$

Il faut bien noter que *l'ordre change quand on prend l'adjoint d'un produit d'opérateurs.*

Remarque :

Comme $(A^\dagger)^\dagger = A$, on peut écrire, d'après (B-51) :

$$\langle\,A^\dagger\varphi\,| = \langle\,\varphi\,|\,(A^\dagger)^\dagger = \langle\,\varphi\,|\,A$$

On peut donc réécrire le membre de gauche de (B-41) sous la forme $\langle\,A^\dagger\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle$. De même, le membre de droite de cette même équation peut-être mis, avec la notation (B-50), sous la forme $\langle\,\varphi\,|\,A\,\psi\,\rangle$. D'où l'équation suivante, utilisée quelquefois pour définir l'opérateur adjoint $A^\dagger$ de A :

$$\langle\,A^\dagger\varphi\,|\,\psi\,\rangle = \langle\,\varphi\,|\,A\,\psi\,\rangle \tag{B-56}$$

B-4-d. Conjugaison hermitique dans les notations de Dirac

Nous avons introduit au paragraphe précédent la notion d'opérateur adjoint en utilisant la correspondance entre kets et bras. On dit d'un ket $|\,\psi\,\rangle$ et du bra $\langle\,\psi\,|$ correspondant qu'ils sont "conjugués hermitiques" l'un de l'autre. L'opération de conjugaison hermitique est représentée par des flèches ondulées sur la Figure 2 ; on voit qu'elle associe $A^\dagger$ à A. C'est la raison pour laquelle $A^\dagger$ est aussi appelé opérateur conjugué hermitique de A.

L'opération de conjugaison hermitique change l'ordre des objets auxquels on l'applique. Ainsi nous voyons sur la Figure 2 que $A\,|\,\psi\,\rangle$ devient $\langle\,\psi\,|\,A^\dagger$: le ket $|\,\psi\,\rangle$ est changé en $\langle\,\psi\,|$, A en $A^\dagger$ et, de plus, l'ordre est inversé. De même, nous avons vu en (B-55) que le conjugué hermitique d'un produit de deux opérateurs était égal au produit des conjugués hermitiques pris dans l'ordre inverse. Montrons enfin que :

$$(|\,u\,\rangle\,\langle\,v\,|)^\dagger = |\,v\,\rangle\,\langle\,u\,| \tag{B-57}$$

(on remplace $|\,u\,\rangle$ par $\langle\,u\,|$, $\langle\,v\,|$ par $|\,v\,\rangle$ et on change l'ordre). En effet, appliquons la relation (B-49) à l'opérateur $|\,u\,\rangle\langle\,v\,|$. Il vient :

$$\langle\,\psi\,|\,(|\,u\,\rangle\,\langle\,v\,|)^\dagger\,|\,\psi\,\rangle = [\langle\,\varphi\,|\,(|\,u\,\rangle\,\langle\,v\,|)\,|\,\psi\,\rangle]^* \tag{B-58}$$

Or, si l'on utilise la propriété (B-9) du produit scalaire :

$$\begin{aligned}[\langle \varphi | (| u \rangle \langle v |) | \psi \rangle]^* &= \langle \varphi | u \rangle^* \langle v | \psi \rangle^* = \langle \psi | v \rangle \langle u | \varphi \rangle \\ &= \langle \psi | (| v \rangle \langle u |) | \varphi \rangle \end{aligned} \tag{B-59}$$

En comparant (B-58) et (B-59), on en déduit (B-57).

Il reste à trouver ce que donne l'opération de conjugaison hermitique sur une constante. On voit sur (B-6) et (B-53) que cette opération transforme simplement λ en λ^* (conjugaison complexe). Ceci est bien en accord avec le fait que $\langle \varphi | \psi \rangle^* = \langle \psi | \varphi \rangle$.

Donc, le conjugué hermitique d'un ket est un bra, et vice versa ; celui d'un opérateur est son adjoint ; celui d'un nombre, son complexe conjugué. Dans les notations de Dirac, l'opération de conjugaison hermitique est très simple à effectuer ; il suffit d'appliquer la règle suivante :

RÈGLE

Pour obtenir le conjugé hermitique (ou l'adjoint) d'une expression quelconque comportant des constantes, des kets, des bras, des opérateurs, il faut :

– *Remplacer*
- les constantes par leurs complexes conjuguées
- les kets par les bras associés
- les bras par les kets associés
- les opérateurs par leurs adjoints

– *Inverser l'ordre* des facteurs (la place des constantes n'a néanmoins pas d'importance).

EXEMPLES

$\lambda \langle u | A | v \rangle | w \rangle \langle \psi |$ est un opérateur (en effet λ et $\langle u | A | v \rangle$ sont des nombres). L'adjoint de cet opérateur s'obtient en utilisant la règle précédente : $| \psi \rangle \langle w | \langle v | A^\dagger | u \rangle \lambda^*$ que l'on peut encore écrire $\lambda^* \langle v | A^\dagger | u \rangle | \psi \rangle \langle w |$ en changeant la place des nombres λ^* et $\langle v | A^\dagger | u \rangle$.

De même $\lambda | u \rangle \langle v | w \rangle$ est un ket (λ et $\langle v | w \rangle$ sont des constantes). Le bra conjugué est $\langle w | v \rangle \langle u | \lambda^*$, que l'on peut encore écrire $\lambda^* \langle w | v \rangle \langle u |$.

B-4-e. Opérateurs hermitiques

Un opérateur A est dit hermitique s'il coïncide avec son adjoint, c'est-à-dire si :

$$A = A^\dagger \tag{B-60}$$

En reportant (B-60) dans (B-49), on voit qu'un opérateur hermitique satisfait à la relation :

$$\langle \psi | A | \varphi \rangle = \langle \varphi | A | \psi \rangle^* \tag{B-61}$$

valable quels que soit $| \varphi \rangle$ et $| \psi \rangle$.

Enfin, (B-56) devient pour un opérateur hermitique

$$\langle A\varphi \,|\, \psi \rangle = \langle \varphi \,|\, A\psi \rangle \tag{B-62}$$

Nous reviendrons plus loin en détail sur les opérateurs hermitiques à propos du problème des valeurs propres et vecteurs propres ; de plus, nous verrons au Chapitre III que les opérateurs hermitiques jouent un rôle fondamental en mécanique quantique.

Si l'on applique la formule (B-57) au cas où $|\,u\,\rangle = |\,v\,\rangle = |\,\psi\,\rangle$, on voit que le projecteur $P_\psi = |\,\psi\,\rangle\langle\,\psi\,|$ est hermitique :

$$P_\psi^\dagger = |\,\psi\,\rangle\langle\,\psi\,| = P_\psi \tag{B-63}$$

Remarque :

Le produit de deux opérateurs hermitiques A et B n'est hermitique que si $[A, B] = 0$. En effet, si $A = A^\dagger$ et $B = B^\dagger$, on déduit de (B-55) que $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger = BA$, qui n'est égal à AB que si $[A, B] = 0$.

C. Représentations dans l'espace des états

C-1. Introduction

C-1-a. Définition d'une représentation

Choisir une représentation, c'est choisir une base orthonormée, discrète ou continue, dans l'espace des états $\mathscr{E}$. Les vecteurs et opérateurs sont alors représentés dans cette base par des *nombres* : composantes pour les vecteurs, éléments de matrice pour les opérateurs. Le calcul vectoriel introduit au § B devient alors le calcul matriciel sur ces nombres. Le choix d'une représentation est en principe arbitraire ; en réalité, il dépend également du problème étudié : dans chaque cas, on l'effectue de façon à simplifier au maximum les calculs.

C-1-b. But de cette section C

Nous allons reprendre avec les notations de Dirac, et pour des espaces $\mathscr{E}$ quelconques, toutes les notions introduites aux §§ A-2 et A-3 sur les bases discrètes et continues relatives à $\mathscr{F}$.

Nous allons écrire en notations de Dirac les deux relations caractéristiques d'une base : relation d'orthonormalisation et de fermeture. Puis nous montrerons comment, à partir de ces deux relations, on peut résoudre tous les problèmes concrets relatifs à une représentation et au passage d'une représentation à une autre.

C-2. Relations caractéristiques d'une base orthonormée

C-2-a. Relation d'orthonormalisation

Un ensemble discret, $\{\,|\,u_i\,\rangle\,\}$, ou continu, $\{\,|\,w_\alpha\,\rangle\,\}$, de kets est dit *orthonormé* si les kets de cet ensemble satisfont à la relation d'orthonormalisation :

$$\boxed{\langle\, u_i \,|\, u_j \,\rangle = \delta_{ij}} \tag{C-1}$$

ou

$$\boxed{\langle\, w_\alpha \,|\, w_{\alpha'} \,\rangle = \delta(\alpha - \alpha')} \tag{C-2}$$

On voit que, pour un ensemble continu, $\langle\, w_\alpha \,|\, w_\alpha \,\rangle$ n'existe pas : les $|\, w_\alpha \,\rangle$ ont une norme infinie et n'appartiennent donc pas à $\mathscr{E}$. On peut néanmoins développer les vecteurs de $\mathscr{E}$ sur les $|\, w_\alpha \,\rangle$, et il est par suite intéressant d'admettre les $|\, w_\alpha \,\rangle$ comme kets généralisés (on pourra se reporter aux discussions des §§ A-3 et B-2-c).

C-2-b. Relation de fermeture

Un ensemble discret, $\{\, |\, u_i \,\rangle \,\}$, ou continu, $\{\, |\, w_\alpha \,\rangle \,\}$, constitue une *base* si tout ket $|\, \psi \,\rangle$ appartenant à $\mathscr{E}$ se développe d'une façon et d'une seule suivant les $|\, u_i \,\rangle$ ou les $|\, w_\alpha \,\rangle$:

$$\boxed{|\, \psi \,\rangle = \sum_i c_i \,|\, u_i \,\rangle} \tag{C-3}$$

$$\boxed{|\, \psi \,\rangle = \int \mathrm{d}\alpha \;\; c(\alpha) \,|\, w_\alpha \,\rangle} \tag{C-4}$$

Supposons de plus la base orthonormée. Multiplions alors scalairement les deux membres de (C-3) par $\langle\, u_j \,|$, et ceux de (C-4) par $\langle\, w_{\alpha'} \,|$. Nous obtenons, en utilisant (C-1) ou (C-2), les expressions des composantes c_j ou $c(\alpha')$:

$$\langle\, u_j \,|\, \psi \,\rangle \;\; = c_j \tag{C-5}$$

$$\langle\, w_{\alpha'} \,|\, \psi \,\rangle = c(\alpha') \tag{C-6}$$

Remplaçons alors dans (C-3) c_i par $\langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle$, dans (C-4) $c(\alpha)$ par $\langle\, w_\alpha \,|\, \psi \,\rangle$:

$$\begin{aligned} |\, \psi \,\rangle &= \sum_i c_i \,|\, u_i \,\rangle = \sum_i \langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle \,|\, u_i \,\rangle \\ &= \sum_i |\, u_i \,\rangle \langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle = \left(\sum_i |\, u_i \,\rangle \langle\, u_i \,| \right) |\, \psi \,\rangle \end{aligned} \tag{C-7}$$

$$\begin{aligned} |\, \psi \,\rangle &= \int \mathrm{d}\alpha \;\; c(\alpha) \,|\, w_\alpha \,\rangle = \int \mathrm{d}\alpha \;\; \langle\, w_\alpha \,|\, \psi \,\rangle \,|\, w_\alpha \,\rangle \\ &= \int \mathrm{d}\alpha \;\; |\, w_\alpha \,\rangle \langle\, w_\alpha \,|\, \psi \,\rangle = \left(\int \mathrm{d}\alpha \;\; |\, w_\alpha \,\rangle \langle\, w_\alpha \,| \right) |\, \psi \,\rangle \end{aligned} \tag{C-8}$$

[en effet, dans (C-7) nous pouvons mettre le nombre $\langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle$ après le ket $|\, u_i \,\rangle$; de même, dans (C-8) nous pouvons mettre le nombre $\langle\, w_\alpha \,|\, \psi \,\rangle$ après le ket $|\, w_\alpha \,\rangle$].

Nous voyons ainsi apparaître deux opérateurs, le premier qui est la somme $\sum_i |\, u_i \,\rangle\langle\, u_i \,|$, le second l'intégrale $\int \mathrm{d}\alpha \;\; |\, w_\alpha \,\rangle \langle\, w_\alpha \,|$; agissant sur tout ket $|\, \psi \,\rangle$ appartenant à $\mathscr{E}$, ils redonnent tous deux le même ket $|\, \psi \,\rangle$. Comme le ket $|\, \psi \,\rangle$ est quelconque, on en déduit :

$$\boxed{P_{\{u_i\}} = \sum_i |\, u_i \,\rangle \langle\, u_i \,| = \mathbb{1}} \tag{C-9}$$

$$\boxed{P_{\{w_\alpha\}} = \int \mathrm{d}\alpha \ |\, w_\alpha \,\rangle \langle\, w_\alpha \,| = \mathbb{1}} \tag{C-10}$$

où $\mathbb{1}$ désigne l'opérateur identité dans $\mathscr{E}$. La relation (C-9), ou (C-10), est appelée *relation de fermeture*. Réciproquement, montrons que les relations (C-9) et (C-10) expriment que les ensembles $\{\,|\, u_i \,\rangle\,\}$ et $\{\,|\, w_\alpha \,\rangle\,\}$ constituent des bases. En effet, pour tout $|\, \psi \,\rangle$ appartenant à $\mathscr{E}$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} |\, \psi \,\rangle = \mathbb{1}\,|\, \psi \,\rangle = P_{\{u_i\}}\,|\, \psi \,\rangle &= \sum_i |\, u_i \,\rangle \langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle \\ &= \sum_i c_i \,|\, u_i \,\rangle \end{aligned} \tag{C-11}$$

avec :

$$c_i = \langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle \tag{C-12}$$

De même :

$$\begin{aligned} |\, \psi \,\rangle = \mathbb{1}\,|\, \psi \,\rangle = P_{\{w_\alpha\}}\,|\, \psi \,\rangle &= \int \mathrm{d}\alpha \,|\, w_\alpha \,\rangle \langle\, w_\alpha \,|\, \psi \,\rangle \\ &= \int \mathrm{d}\alpha \ c(\alpha)\,|\, w_\alpha \,\rangle \end{aligned} \tag{C-13}$$

avec :

$$c(\alpha) = \langle\, w_\alpha \,|\, \psi \,\rangle \tag{C-14}$$

Ainsi, tout ket $|\, \psi \,\rangle$ peut se développer d'une manière et d'une seule sur les $|\, u_i \,\rangle$ ou sur les $|\, w_\alpha \,\rangle$. Chacun de ces deux ensembles forme donc une base, discrète ou continue. Nous voyons aussi que la relation (C-9), ou (C-10), permet de retrouver immédiatement, sans effort de mémoire, les expressions (C-12) et (C-14) des composantes c_i et $c(\alpha)$.

Remarques :

(i) Nous verrons plus loin (§ E) que, dans le cas de l'espace $\mathscr{F}$, les relations (A-32) et (A-57) se déduisent aisément de (C-9) et (C-10).

(ii) Interprétation géométrique de la relation de fermeture.

D'après la discussion du § B-3-b précédent, $\sum_i |\, u_i \,\rangle \langle\, u_i \,|$ est un projecteur : le projecteur sur le sous-espace $\mathscr{E}'$ sous-tendu par $|\, u_1 \,\rangle, |\, u_2 \,\rangle, ..., |\, u_i \,\rangle, ...$ Si les $|\, u_i \,\rangle$ forment une base, tout ket de $\mathscr{E}$ peut se développer sur les $|\, u_i \,\rangle$; le sous-espace $\mathscr{E}'$ est alors confondu avec l'espace $\mathscr{E}$ lui-même. Il est par suite normal que $\sum_i |\, u_i \,\rangle\langle\, u_i \,|$ soit égal à l'opérateur identité : projeter sur $\mathscr{E}$ un ket qui appartient à $\mathscr{E}$ ne modifie pas ce ket. Le même raisonnement peut être fait à propos de $\int \mathrm{d}\alpha \ |\, w_\alpha \,\rangle \langle\, w_\alpha \,|$.

On peut maintenant trouver un équivalent de la relation de fermeture pour l'espace à trois dimensions de la géométrie ordinaire R^3. Si $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$ sont trois vecteurs orthonormés de cet espace, et P_1, P_2, P_3 les projecteurs sur ces trois vecteurs, le fait que $\{ \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3 \}$ forme une base dans R^3 s'exprime par la relation

$$P_1 + P_2 + P_3 = \mathbb{1} \qquad \text{(C-15)}$$

Par contre, $\{ \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2 \}$ constitue un ensemble orthonormé mais non une base de R^3. Ceci se traduit par le fait que le projecteur $P_1 + P_2$ (qui projette sur le plan sous-tendu par $\mathbf{e}_1$ et $\mathbf{e}_2$) n'est pas égal à $\mathbb{1}$; par exemple : $(P_1 + P_2)\,\mathbf{e}_3 = 0$.

Le tableau (II-7) résume les seules formules fondamentales qui doivent être retenues pour pouvoir effectuer tous les calculs dans la représentation $\{ | u_i \rangle \}$ ou $\{ | w_\alpha \rangle \}$.

Représentation $\{ \| u_i \rangle \}$	Représentation $\{ \| w_\alpha \rangle \}$
$\langle u_i \| u_j \rangle = \delta_{ij}$	$\langle w_\alpha \| w_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$
$P_{\{u_i\}} = \sum_i \| u_i \rangle \langle u_i \| = \mathbb{1}$	$P_{\{w_\alpha\}} = \int \mathrm{d}\alpha \; \| w_\alpha \rangle \langle w_\alpha \| = \mathbb{1}$

Tableau (II-7)

C-3. Représentation des kets et des bras

C-3-a. Représentation des kets

Dans la base $\{ | u_i \rangle \}$, le ket $| \psi \rangle$ est représenté par l'ensemble de ses composantes, c'est-à-dire par l'ensemble des nombres $c_i = \langle u_i | \psi \rangle$. On range tous ces nombres verticalement pour former une matrice à une colonne (et en général une infinité dénombrable de lignes) :

$$\begin{pmatrix} \langle u_1 | \psi \rangle \\ \langle u_2 | \psi \rangle \\ \vdots \\ \langle u_i | \psi \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad \text{(C-16)}$$

Dans la base continue $\{ | w_\alpha \rangle \}$, le ket $| \psi \rangle$ est représenté par une infinité continue de nombres, $c(\alpha) = \langle w_\alpha | \psi \rangle$, c'est-à-dire par une fonction de α. On peut alors tracer un axe vertical sur lequel on repère les diverses valeurs possibles de α. A chacune de ces valeurs correspond un nombre, $\langle w_\alpha | \psi \rangle$:

$$\alpha \Big\downarrow \quad \begin{pmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \langle w_\alpha | \psi \rangle \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad \text{(C-17)}$$

C-3-b. Représentation des bras

Soit $\langle\,\varphi\,|$ un bra quelconque. Dans la base $\{\,|\,u_i\,\rangle\,\}$, on peut écrire :

$$\langle\,\varphi\,| = \langle\,\varphi\,|\,\mathbb{1} = \langle\,\varphi\,|\,P_{\{u_i\}} = \sum_i \langle\,\varphi\,|\,u_i\,\rangle\,\langle\,u_i\,| \tag{C-18}$$

$\langle\,\varphi\,|$ se développe d'une façon et d'une seule sur les bras $\langle\,u_i\,|$; les composantes de $\langle\,\varphi\,|$, $\langle\,\varphi\,|\,u_i\,\rangle$, sont les complexes conjuguées des composantes $b_i = \langle\,u_i\,|\,\varphi\,\rangle$ du ket $|\,\varphi\,\rangle$ associé à $\langle\,\varphi\,|$.

On obtiendrait de même, dans la base $\{\,|\,w_\alpha\,\rangle\,\}$:

$$\langle\,\varphi\,| = \langle\,\varphi\,|\,\mathbb{1} = \langle\,\varphi\,|\,P_{\{w_\alpha\}} = \int \mathrm{d}\alpha\;\langle\,\varphi\,|\,w_\alpha\,\rangle\,\langle\,w_\alpha\,| \tag{C-19}$$

Les composantes de $\langle\,\varphi\,|$, $\langle\,\varphi\,|\,w_\alpha\,\rangle$, sont les complexes conjuguées des composantes $b(\alpha) = \langle\,w_\alpha\,|\,\varphi\,\rangle$ du ket $|\,\varphi\,\rangle$ associé à $\langle\,\varphi\,|$.

Nous avons convenu de ranger verticalement les composantes d'un ket. Avant d'indiquer la façon de ranger les composantes d'un bra, montrons comment la relation de fermeture permet de retrouver simplement l'expression du produit scalaire de deux kets en fonction de leurs composantes. On peut en effet toujours mettre $\mathbb{1}$ entre $\langle\,\varphi\,|$ et $|\,\psi\,\rangle$ dans l'expression du produit scalaire :

$$\begin{aligned}\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle &= \langle\,\varphi\,|\,\mathbb{1}\,|\,\psi\,\rangle = \langle\,\varphi\,|\,P_{\{u_i\}}\,|\,\psi\,\rangle \\ &= \sum_i \langle\,\varphi\,|\,u_i\,\rangle\,\langle\,u_i\,|\,\psi\,\rangle = \sum_i b_i^* c_i\end{aligned} \tag{C-20}$$

De même :

$$\begin{aligned}\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle &= \langle\,\varphi\,|\,\mathbb{1}\,|\,\psi\,\rangle = \langle\,\varphi\,|\,P_{\{w_\alpha\}}\,|\,\psi\,\rangle \\ &= \int \mathrm{d}\alpha\;\langle\,\varphi\,|\,w_\alpha\,\rangle\,\langle\,w_\alpha\,|\,\psi\,\rangle = \int \mathrm{d}\alpha\;\,b^*(\alpha)\;c(\alpha)\end{aligned} \tag{C-21}$$

Rangeons horizontalement les composantes $\langle\,\varphi\,|\,u_i\,\rangle$ du bra $\langle\,\varphi\,|$, pour former une matrice ligne (à une ligne et une infinité de colonnes) :

$$\big(\langle\,\varphi\,|\,u_1\,\rangle\;\;\langle\,\varphi\,|\,u_2\,\rangle\;\cdots\;\langle\,\varphi\,|\,u_i\,\rangle\;\cdots\big) \tag{C-22}$$

Avec cette convention, $\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle$ est le produit, au sens des matrices, de la matrice colonne représentant $|\,\psi\,\rangle$ par la matrice ligne représentant $\langle\,\varphi\,|$. On obtient bien alors une matrice à une ligne et une colonne, c'est-à-dire un nombre.

Dans la base $\{\,|\,w_\alpha\,\rangle\,\}$, il y a une infinité continue de composantes $\langle\,\varphi\,|\,w_\alpha\,\rangle$ pour $\langle\,\varphi\,|$. On tracera un axe horizontal pour repérer les diverses valeurs de α. A chacune de ces valeurs correspondra une composante $\langle\,\varphi\,|\,w_\alpha\,\rangle$ de $\langle\,\varphi\,|$:

$$\begin{array}{c}\xrightarrow{\qquad\qquad\alpha\qquad\qquad} \\ \Big(\;\ldots\;\ldots\;\langle\varphi\,|w_\alpha\rangle\;\ldots\;\ldots\Big)\end{array} \tag{C-23}$$

Remarque :

Dans une représentation donnée, les matrices représentant un ket $|\,\psi\,\rangle$ et le bra associé $\langle\,\psi\,|$ sont hermitiques conjuguées l'une de l'autre (au sens des matrices). On passe en effet d'une matrice à l'autre en intervertissant lignes et colonnes et en prenant le complexe conjugué de chaque élément.

C-4. Représentation des opérateurs

C-4-a. Représentation de A par une matrice "carrée"

Étant donné un opérateur linéaire A, nous pouvons, dans une base $\{\,|\,u_i\,\rangle\,\}$ ou $\{\,|\,w_\alpha\,\rangle\,\}$, lui associer une série de nombres définis par :

$$\boxed{A_{ij} = \langle\, u_i \,|\, A \,|\, u_j \,\rangle} \tag{C-24}$$

ou

$$\boxed{A(\alpha, \alpha') = \langle\, w_\alpha \,|\, A \,|\, w_{\alpha'} \,\rangle} \tag{C-25}$$

Ces nombres dépendent de deux indices et seront donc rangés en une matrice "carrée" ayant une infinité dénombrable, ou continue, de lignes et de colonnes ; la convention habituelle est que le premier indice repère les lignes et le second les colonnes. Ainsi, dans la base $\{\,|\,u_i\,\rangle\,\}$, l'opérateur A est représenté par la matrice :

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1j} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{i1} & A_{i2} & \cdots & A_{ij} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \tag{C-26}$$

On voit que la $j$ème colonne est constituée par les composantes dans la base $\{\,|\,u_i\,\rangle\,\}$ du transformé $A\,|\,u_i\,\rangle$ du ket de base $|\,u_i\,\rangle$.

Pour une base continue, on trace deux axes perpendiculaires ; à un point d'abscisse α' et d'ordonnée α correspond le nombre $A(\alpha, \alpha')$:

$$\begin{array}{c c} & \xrightarrow{\quad\quad\alpha'\quad\quad} \\ \alpha \Big\downarrow & \begin{pmatrix} & & \vdots \\ & & \vdots \\ \ldots & \ldots & A(\alpha, \alpha') \\ & & \end{pmatrix} \end{array} \tag{C-27}$$

Utilisons la relation de fermeture pour calculer la matrice représentant l'opérateur AB dans la base $\{\,|\,u_i\,\rangle\,\}$:

$$\begin{aligned} \langle\, u_i \,|\, AB \,|\, u_j \,\rangle &= \langle\, u_i \,|\, A \mathbb{1} B \,|\, u_j \,\rangle \\ &= \langle\, u_i \,|\, A P_{\{u_k\}} B \,|\, u_j \,\rangle \\ &= \sum_k \langle\, u_i \,|\, A \,|\, u_k \,\rangle \langle\, u_k \,|\, B \,|\, u_j \,\rangle \end{aligned} \tag{C-28}$$

La convention prise plus haut pour ranger les éléments A_{ij} [ou $A(\alpha, \alpha')$] est donc bien cohérente avec celle relative au produit de deux matrices : (C-28) exprime en effet que la matrice représentant l'opérateur AB est le produit des matrices associées à A et B.

C-4-b. Représentation matricielle du ket $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$

Le problème est le suivant : connaissant les composantes de $|\psi\rangle$ et les éléments de matrice de A dans une représentation donnée, calculer les composantes de $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ dans la même représentation.

Dans la base $\{|u_i\rangle\}$, les coordonnées c_i' de $|\psi'\rangle$ sont données par :

$$c_i' = \langle u_i | \psi' \rangle = \langle u_i | A | \psi \rangle \tag{C-29}$$

Il suffit alors d'insérer la relation de fermeture entre A et $|\psi\rangle$ pour obtenir :

$$\begin{aligned} c_i' &= \langle u_i | A \mathbb{1} | \psi \rangle = \langle u_i | A P_{\{u_j\}} | \psi \rangle \\ &= \sum_j \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | \psi \rangle \\ &= \sum_j A_{ij}\, c_j \end{aligned} \tag{C-30}$$

Pour la base $\{|w_\alpha\rangle\}$, on obtiendrait de la même façon :

$$\begin{aligned} c'(\alpha) &= \langle w_\alpha | \psi' \rangle = \langle w_\alpha | A | \psi \rangle \\ &= \int \mathrm{d}\alpha' \, \langle w_\alpha | A | w_{\alpha'} \rangle \langle w_{\alpha'} | \psi \rangle \\ &= \int \mathrm{d}\alpha' \, A(\alpha, \alpha') \; c(\alpha') \end{aligned} \tag{C-31}$$

L'écriture matricielle de $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ est donc très simple. On voit, par exemple sur la relation (C-30), que la matrice colonne représentant $|\psi'\rangle$ est égale au produit de la matrice colonne représentant $|\psi\rangle$ par la matrice carrée représentant A :

$$\begin{pmatrix} c_1' \\ c_2' \\ \vdots \\ c_i' \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1j} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{i1} & A_{i2} & \cdots & A_{ij} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{C-32}$$

C-4-c. Expression du nombre $\langle \varphi | A | \psi \rangle$

En insérant la relation de fermeture deux fois, entre $\langle \varphi |$ et A d'une part, entre A et $|\psi\rangle$ d'autre part, on obtient :

– pour la base $\{|u_i\rangle\}$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | A | \psi \rangle &= \langle \varphi | P_{\{u_i\}} A P_{\{u_j\}} | \psi \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \varphi | u_i \rangle \, \langle u_i | A | u_j \rangle \, \langle u_j | \psi \rangle \\ &= \sum_{i,j} b_i^* \; A_{ij} \; c_j \end{aligned} \tag{C-33}$$

– pour la base $\{ | w_\alpha \rangle \}$:

$$\begin{aligned}\langle \varphi | A | \psi \rangle &= \langle \varphi | P_{\{w_\alpha\}} A P_{\{w_{\alpha'}\}} | \psi \rangle \\ &= \iint \mathrm{d}\alpha\, \mathrm{d}\alpha' \; \langle \varphi | w_\alpha \rangle \, \langle w_\alpha | A | w_{\alpha'} \rangle \, \langle w_{\alpha'} | \psi \rangle \\ &= \iint \mathrm{d}\alpha\, \mathrm{d}\alpha' \;\; b^*(\alpha) \;\, A(\alpha, \alpha') \;\, c(\alpha') \end{aligned} \tag{C-34}$$

Ces formules s'interprètent matriciellement de la façon suivante : $\langle \varphi | A | \psi \rangle$ est un nombre, c'est-à-dire une matrice à une ligne et une colonne, qu'on obtient en multipliant dans l'ordre la matrice colonne représentant $| \psi \rangle$ par la matrice carrée représentant A et par la matrice ligne représentant $\langle \varphi |$. Par exemple, dans la base $\{ | u_i \rangle \}$:

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \begin{pmatrix} b_1^* & b_2^* & \cdots & b_i^* & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1j} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ A_{i1} & A_{i2} & \cdots & A_{ij} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{C-35}$$

Remarques :

(i) On montrerait de la même façon que le bra $\langle \varphi | A$ est représenté par une matrice ligne, produit de la matrice carrée représentant A par la matrice ligne représentant $\langle \varphi |$ [deux premières matrices du deuxième membre de (C-35)]. On voit de nouveau l'importance de l'ordre des symboles : l'expression $A \langle \varphi |$ conduirait en effet à une opération matricielle non définie (produit d'une matrice ligne par une matrice carrée).

(ii) Du point de vue matriciel, l'égalité (B-41) qui définit $\langle \varphi | A$ ne fait que traduire l'associativité du produit des trois matrices figurant dans (C-35).

(iii) Avec les conventions précédentes, $| \psi \rangle \langle \psi |$ est représenté par une matrice carrée.
En effet :

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_j^* & \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* & \cdots & c_1 c_j^* & \cdots \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* & \cdots & c_2 c_j^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ c_i c_1^* & c_i c_2^* & \cdots & c_i c_j^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \tag{C-36}$$

C'est donc bien un opérateur, alors que $\langle \psi | \psi \rangle$, produit d'une matrice colonne par une matrice ligne, est un nombre.

C-4-d. Représentation matricielle de l'adjoint $A^\dagger$ de A

En utilisant (B-49), on obtient aisement :

$$(A^\dagger)_{ij} = \langle\, u_i \,|\, A^\dagger \,|\, u_j \,\rangle = \langle\, u_j \,|\, A \,|\, u_i \,\rangle^* = A_{ji}^* \tag{C-37}$$

ou encore

$$A^\dagger(\alpha,\alpha') = \langle\, w_\alpha \,|\, A^\dagger \,|\, w_{\alpha'} \,\rangle = \langle\, w_{\alpha'} \,|\, A \,|\, w_\alpha \,\rangle^* = A^*(\alpha',\alpha) \tag{C-38}$$

Donc les matrices représentant A et $A^\dagger$ dans une représentation donnée sont hermitiques conjuguées l'une de l'autre, au sens des matrices : *on passe de l'une à l'autre par une conjugaison complexe suivie d'une symétrie par rapport à la diagonale principale.*

Si A est hermitique, $A^\dagger = A$, et l'on peut alors remplacer $(A^\dagger)_{ij}$ par A_{ij} dans (C-37), et $A^\dagger(\alpha,\alpha')$ par $A(\alpha,\alpha')$ dans (C-38) :

$$A_{ij} = A_{ji}^* \tag{C-39}$$

$$A(\alpha,\alpha') = A^*(\alpha',\alpha) \tag{C-40}$$

Un opérateur hermitique est donc représenté par une matrice hermitique, c'est-à-dire telle que *deux éléments quelconques symétriques par rapport à la diagonale principale sont complexes conjugués l'un de l'autre.* En particulier, pour $i = j$ ou $\alpha = \alpha'$, (C-39) et (C-40) deviennent :

$$A_{ii} = A_{ii}^* \tag{C-41}$$

$$A(\alpha,\alpha) = A^*(\alpha,\alpha) \tag{C-42}$$

Les éléments diagonaux d'une matrice hermitique sont donc toujours des nombres réels.

C-5. Changement de représentation

C-5-a. Position du problème

Dans une représentation donnée, un ket (ou un bra, ou un opérateur) est représenté par une matrice. Si l'on change de représentation, c'est-à-dire de base, le même ket (ou bra, ou opérateur) sera représenté par une matrice différente. Comment ces deux matrices sont-elles reliées ?

Nous supposerons ici pour simplifier que l'on passe d'une base orthonormée discrète $\{\,|\, u_i \,\rangle\,\}$ à une autre base orthonormée discrète $\{\,|\, t_k \,\rangle\,\}$. Au § E, nous étudierons un exemple de passage d'une base continue à une autre base continue.

Le changement de base est défini par la donnée des composantes $\langle\, u_i \,|\, t_k \,\rangle$ de chacun des kets de la nouvelle base sur chacun des kets de l'ancienne. Nous poserons :

$$S_{ik} = \langle\, u_i \,|\, t_k \,\rangle \tag{C-43}$$

S est la matrice de changement de base. Si $S^\dagger$ désigne son hermitique conjuguée :

$$(S^\dagger)_{ki} = (S_{ik})^* = \langle\, t_k \,|\, u_i \,\rangle \tag{C-44}$$

Les calculs qui suivent se font très aisément, et sans effort de mémoire, en utilisant les deux relations de fermeture :

$$P_{\{u_i\}} = \sum_i |\, u_i \,\rangle \langle\, u_i \,| = \mathbb{1} \tag{C-45}$$

$$P_{\{t_k\}} = \sum_k |\, t_k \,\rangle \langle\, t_k \,| = \mathbb{1} \tag{C-46}$$

et les deux relations d'orthonormalisation :

$$\langle\, u_i \,|\, u_j \,\rangle = \delta_{ij} \tag{C-47}$$

$$\langle\, t_k \,|\, t_l \,\rangle = \delta_{kl} \tag{C-48}$$

Remarque :

La matrice de changement de base S est unitaire (Complément C_{II}) ; en effet, elle vérifie :

$$S^\dagger S = SS^\dagger = I \tag{C-49}$$

où I est la matrice unité. En effet :

$$\begin{aligned}(S^\dagger S)_{kl} &= \sum_i S^\dagger_{ki} S_{il} = \sum_i \langle\, t_k \,|\, u_i \,\rangle \langle\, u_i \,|\, t_l \,\rangle \\ &= \langle\, t_k \,|\, t_l \,\rangle = \delta_{kl}\end{aligned} \tag{C-50}$$

De même :

$$\begin{aligned}(SS^\dagger)_{ij} &= \sum_k S_{ik} S^\dagger_{kj} = \sum_k \langle\, u_i \,|\, t_k \,\rangle \langle\, t_k \,|\, u_j \,\rangle \\ &= \langle\, u_i \,|\, u_j \,\rangle = \delta_{ij}\end{aligned} \tag{C-51}$$

C-5-b. Transformation des composantes d'un ket

Pour obtenir les composantes $\langle\, t_k \,|\, \psi \,\rangle$ d'un ket $|\, \psi \,\rangle$ dans la nouvelle base à partir de ses composantes $\langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle$ dans l'ancienne base, on insère tout simplement (C-45) entre $\langle\, t_k \,|$ et $|\, \psi \,\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle\, t_k \,|\, \psi \,\rangle &= \langle\, t_k \,|\, \mathbb{1} \,|\, \psi \,\rangle = \langle\, t_k \,|\, P_{\{u_i\}} \,|\, \psi \,\rangle \\ &= \sum_i \langle\, t_k \,|\, u_i \,\rangle \langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle \\ &= \sum_i S^\dagger_{ki} \langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle\end{aligned} \tag{C-52}$$

On démontre de même les formules inverses à l'aide de (C-46) :

$$\begin{aligned}\langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle &= \langle\, u_i \,|\, \mathbb{1} \,|\, \psi \,\rangle = \langle\, u_i \,|\, P_{\{t_k\}} \,|\, \psi \,\rangle \\ &= \sum_k \langle\, u_i \,|\, t_k \,\rangle \langle\, t_k \,|\, \psi \,\rangle \\ &= \sum_k S_{ik} \langle\, t_k \,|\, \psi \,\rangle\end{aligned} \tag{C-53}$$

C-5-c. Transformation des composantes d'un bra

Le principe du calcul est exactement le même. Par exemple :

$$\begin{aligned}\langle\,\psi\,|\,t_k\,\rangle &= \langle\,\psi\,|\,\mathbb{1}\,|\,t_k\,\rangle = \langle\,\psi\,|\,P_{\{u_i\}}\,|\,t_k\,\rangle \\ &= \sum_i \langle\,\psi\,|\,u_i\,\rangle\,\langle\,u_i\,|\,t_k\,\rangle \\ &= \sum_i \langle\,\psi\,|\,u_i\,\rangle\,S_{ik}\end{aligned} \tag{C-54}$$

C-5-d. Transformation des éléments de matrice d'un opérateur

Si, dans $\langle\,t_k\,|\,A\,|\,t_l\,\rangle$, on insère (C-45) entre $\langle\,t_k\,|$ et A d'une part, et entre A et $|\,t_l\,\rangle$ d'autre part, on obtient :

$$\begin{aligned}\langle\,t_k\,|\,A\,|\,t_l\,\rangle &= \langle\,t_k\,|\,P_{\{u_i\}}A\,P_{\{u_j\}}\,|\,t_l\,\rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle\,t_k\,|\,u_i\,\rangle\,\langle\,u_i\,|\,A\,|\,u_j\,\rangle\,\langle\,u_j\,|\,t_l\,\rangle\end{aligned} \tag{C-55}$$

soit :

$$A_{kl} = \sum_{i,j} S^\dagger_{ki}\;A_{ij}\;S_{jl} \tag{C-56}$$

De même :

$$\begin{aligned}A_{ij} &= \langle\,u_i\,|\,A\,|\,u_j\,\rangle = \langle\,u_i\,|\,P_{\{t_k\}}A\,P_{\{t_l\}}\,|\,u_j\,\rangle \\ &= \sum_{k,l} \langle\,u_i\,|\,t_k\,\rangle\;\langle\,t_k\,|\,A\,|\,t_l\,\rangle\;\langle\,t_l\,|\,u_j\,\rangle \\ &= \sum_{k,l} S_{ik}\;A_{kl}\;S^\dagger_{lj}\end{aligned} \tag{C-57}$$

D. Equation aux valeurs propres. Observables

D-1. Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur

D-1-a. Définitions

On dit que $|\,\psi\,\rangle$ est vecteur propre (ou ket propre) de l'opérateur linéaire A si :

$$\boxed{A\,|\,\psi\,\rangle = \lambda\,|\,\psi\,\rangle} \tag{D-1}$$

où λ est un nombre complexe. Nous allons étudier un certain nombre de propriétés de l'équation (D-1), *équation aux valeurs propres de l'opérateur linéaire* A. Cette équation n'a en général des solutions que lorsque λ prend certaines valeurs, dites *valeurs propres* de A. L'ensemble des valeurs propres s'appelle le *spectre* de A.

Notons que, si $|\,\psi\,\rangle$ est vecteur propre de A avec la valeur propre λ, $\alpha\,|\,\psi\,\rangle$ (où α est un nombre complexe quelconque) est aussi vecteur propre de A avec la même valeur propre :

$$A(\alpha\,|\,\psi\,\rangle) = \alpha A\,|\,\psi\,\rangle = \alpha\lambda\,|\,\psi\,\rangle = \lambda(\alpha\,|\,\psi\,\rangle) \tag{D-2}$$

Pour s'affranchir de cette indétermination, on pourrait convenir de normer à 1 les vecteurs propres :

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \tag{D-3}$$

Mais ceci ne lève pas complètement l'indétermination, puisque $e^{i\theta} | \psi \rangle$, avec θ réel quelconque, a même norme que $| \psi \rangle$. Nous verrons dans la suite que, en mécanique quantique, les prédictions physiques obtenues à partir de $| \psi \rangle$ ou $e^{i\theta} | \psi \rangle$ sont les mêmes.

La valeur propre λ est qualifiée de *non dégénérée* (ou *simple)* lorsqu'il lui correspond un vecteur propre unique à un facteur multiplicatif près, c'est-à-dire lorsque tous les kets propres associés sont colinéaires. Au contraire, s'il existe au moins deux kets linéairement indépendants qui soient vecteurs propres de A avec la même valeur propre, celle-ci est dite *dégénérée* ; son *degré (ou ordre) de dégénérescence* est alors le nombre de vecteurs propres linéairement indépendants qui lui sont associés (le degré de dégénérescence d'une valeur propre peut être fini ou infini). Si λ est dégénérée d'ordre g, il lui correspond donc g kets indépendants $| \psi^i \rangle$ ($i = 1, 2, ... g$) tels que :

$$A | \psi^i \rangle = \lambda | \psi^i \rangle \tag{D-4}$$

Mais alors tout ket $| \psi \rangle$ de la forme :

$$| \psi \rangle = \sum_{i=1}^{g} c_i | \psi^i \rangle \tag{D-5}$$

est vecteur propre de A avec la valeur propre λ, quels que soient les coefficients c_i ; en effet :

$$A | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{g} c_i A | \psi^i \rangle = \lambda \sum_{i=1}^{g} c_i | \psi^i \rangle = \lambda | \psi \rangle \tag{D-6}$$

Par conséquent, l'ensemble des kets propres de A associés à λ constitue un *espace vectoriel de dimension g* (qui peut être infinie), appelé *sous-espace propre* de la valeur propre λ. En particulier, il est équivalent de dire que λ est non dégénérée ou que son degré de dégénérescence est $g = 1$.

Pour illustrer ces définitions, prenons l'exemple d'un projecteur (§ B-3-b) : $P_\psi = | \psi \rangle \langle \psi |$ (avec $\langle \psi | \psi \rangle = 1$). Son équation aux valeurs propres s'écrit :

$$P_\psi | \varphi \rangle = \lambda | \varphi \rangle$$

soit :

$$| \psi \rangle \langle \psi | \varphi \rangle = \lambda | \varphi \rangle \tag{D-7}$$

Le ket du premier membre est toujours colinéaire à $| \psi \rangle$, ou nul. Par conséquent, les vecteurs propres de P_ψ sont : d'une part, $| \psi \rangle$ lui-même, avec pour valeur propres $\lambda = 1$; d'autre part, tous les kets $| \varphi \rangle$ orthogonaux à $| \psi \rangle$, pour lesquels la valeur propre associée est $\lambda = 0$. Le spectre de P_ψ comprend donc seulement deux valeurs : 1 et 0. La première est simple, la deuxième dégénérée d'ordre infini (si l'espace des états considéré est de dimension infinie) ; le sous-espace propre associé à $\lambda = 0$ est le supplémentaire [6] de $| \psi \rangle$ (voir § D-2-c).

6. Dans un espace vectoriel $\mathscr{E}$, deux sous-espaces $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$ sont dits supplémentaires si tout ket $| \psi \rangle$ de $\mathscr{E}$ peut s'écrire $| \psi \rangle = | \psi_1 \rangle + | \psi_2 \rangle$ où $| \psi_1 \rangle$ et $| \psi_2 \rangle$ appartiennent respectivement à $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$, et si $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$ sont disjoints (pas de kets non nul commun : la décomposition $| \psi \rangle = | \psi_1 \rangle + | \psi_2 \rangle$

Remarques :

(i) En prenant le conjugué de chacun des membres de l'équation (D-1), on obtient :

$$\langle\, \psi \,|\, A^\dagger = \lambda^* \,\langle\, \psi \,| \tag{D-8}$$

Donc, si $|\,\psi\,\rangle$ est ket propre de A avec la valeur propre λ, on peut aussi dire que $\langle\,\psi\,|$ est bra propre de $A^\dagger$ avec la valeur propre λ^*. Insistons cependant sur le fait que, sauf dans le cas où A est hermitique (§ D-2-a), on ne peut a priori rien dire sur $\langle\,\psi\,|\,A$.

(ii) En toute rigueur, on devrait résoudre l'équation aux valeurs propre (D-1) dans l'espace $\mathscr{E}$, c'est-à-dire ne considérer que les vecteurs propres $|\,\psi\,\rangle$ ayant une norme finie. En fait, nous serons amenés à utiliser des opérateurs pour lesquels les kets propres ne remplissent pas cette condition (§ E) ; nous admettrons donc que les vecteurs solutions de (D-1) puissent être des “kets généralisés”.

D-1-b. Recherche des valeurs propres d'un opérateur

Etant donné un opérateur linéaire A, comment trouver toutes ses valeurs propres, et les vecteurs propres correspondants ? Nous nous intéressons ici à cette question d'un point de vue purement pratique. Nous allons raisonner dans le cas où l'espace des états est de dimension finie N, et nous admettrons que les résultats peuvent être généralisés à un espace des états de dimension infinie.

Choisissons une représentation, par exemple $\{\,|\,u_i\,\rangle\,\}$, et projetons l'équation vectorielle (D-1) sur les différents vecteurs de base orthonormés $|\,u_i\,\rangle$:

$$\langle\, u_i \,|\, A \,|\, \psi \,\rangle = \lambda \,\langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle \tag{D-9}$$

En insérant la relation de fermeture entre A et $|\,\psi\,\rangle$, on obtient :

$$\sum_j \langle\, u_i \,|\, A \,|\, u_j \,\rangle \langle\, u_j \,|\, \psi \,\rangle = \lambda \,\langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle \tag{D-10}$$

Avec les notations habituelles :

$$\begin{aligned} \langle\, u_i \,|\, \psi \,\rangle &= c_i \\ \langle\, u_i \,|\, A \,|\, u_j \,\rangle &= A_{ij} \end{aligned} \tag{D-11}$$

les équations (D-10) s'écrivent :

$$\sum_j A_{ij}\; c_j = \lambda\; c_i \tag{D-12}$$

ou

$$\sum_j \left[A_{ij} \;-\; \lambda\delta_{ij}\right] c_j = 0 \tag{D-13}$$

On peut considérer (D-13) comme un système d'équations dont les inconnues sont les c_j, composantes du vecteur propre dans la représentation choisie. Ce système est linéaire et homogène.

---

est alors unique). Il existe en fait une infinité de sous-espaces $\mathscr{E}_2$ supplémentaires d'un sous-espace $\mathscr{E}_1$ donné. On peut déterminer $\mathscr{E}_2$ en lui imposant d'être orthogonal à $\mathscr{E}_1$: c'est ce que nous supposerons dans tout cet ouvrage où le mot “orthogonal” sera sous-entendu après supplémentaire.

Exemple : dans l'espace ordinaire à 3 dimensions, si $\mathscr{E}_1$ est un plan P, $\mathscr{E}_2$ peut être une droite quelconque non contenue dans P. Le supplémentaire orthogonal est la droite passant par l'origine et orthogonale à P.

α. L'équation caractéristique

Le système (D-13) comporte alors N équations ($i = 1, 2, ..., N$) à N inconnues c_j ($j = 1, 2, ..., N$). Comme il est linéaire et homogène, il admet une solution autre que la solution triviale (tous les c_j nuls) si et seulement si le déterminant des coefficients est nul. Cette condition s'écrit :

$$\boxed{\text{Det } [\mathscr{A} - \lambda I] = 0} \tag{D-14}$$

où $\mathscr{A}$ est la matrice $N \times N$ d'éléments A_{ij} et I la matrice unité.

L'équation (D-14), dite équation caractéristique (ou équation séculaire), permet de déterminer toutes les valeurs propres de l'opérateur A, c'est-à-dire son spectre. On peut expliciter (D-14) sous la forme :

$$\begin{vmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} & A_{13} & \cdots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} - \lambda & A_{23} & \cdots & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & A_{N3} & \cdots & A_{NN} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{D-15}$$

Cette équation est de degré N en λ ; elle aura par suite N racines, réelles ou imaginaires, distinctes ou confondues. Il est d'ailleurs facile de montrer, en effectuant un changement de base quelconque, que l'équation caractéristique est indépendante de la représentation choisie. Donc, *les valeurs propres d'un opérateur sont les racines de son équation caractéristique.*

β. Détermination des vecteurs propres

Choisissons maintenant une valeur propre λ_0, solution de l'équation caractéristique (D-14), et cherchons les vecteurs propres correspondants. Nous allons distinguer deux cas :

(i) Plaçons nous d'abord dans le cas où λ_0 est une racine simple de l'équation caractéristique. On peut alors montrer que le système (D-13) comporte en fait, lorsque $\lambda = \lambda_0$, $(N-1)$ équations indépendantes, la Nème étant conséquence des précédentes. Or nous avons N inconnues ; il y a donc une infinité de solutions, mais tous les c_j peuvent être déterminés de façon unique en fonction de l'un d'entre eux, disons c_1. En effet, si l'on se fixe c_1, on obtient pour les $(N-1)$ autres c_j un système de $(N-1)$ équations linéaires, inhomogènes (le "second membre" de chaque équation est constitué par le terme en c_1), et de déterminant non nul [les $(N-1)$ équations sont indépendantes]. La solution de ce système est de la forme :

$$c_j = \alpha_j^0 \, c_1 \tag{D-16}$$

puisque le système initial (D-13) est linéaire et homogène : α_1^0 est bien sûr égal à 1 par définition, et les $(N-1)$ coefficients α_j^0 pour $j \neq 1$ sont déterminés à partir des éléments de matrice A_{ij} et de λ_0. Les vecteurs propres associés à λ_0 ne diffèrent les uns des autres que par la valeur choisie pour c_1 ; ils sont donc tous donnés par :

$$|\, \psi_0(c_1) \,\rangle = \sum_i \; \alpha_j^0 \, c_1 |\, u_j \,\rangle = c_1 \; |\, \psi_0 \,\rangle \tag{D-17}$$

avec :

$$| \psi_0 \rangle = \sum_j \alpha_j^0 \, | u_j \rangle \tag{D-18}$$

Donc, lorsque λ_0 est une racine simple de l'équation caractéristique, il lui correspond un seul vecteur propre (à un facteur multiplicatif près) : c'est une valeur propre non dégénérée.

(*ii*) Lorsque λ_0 est une racine multiple d'ordre $q > 1$ de l'équation caractéristique, deux éventualités peuvent se produire :

– en général le système (D-13) comporte encore, lorsque $\lambda = \lambda_0$, $(N - 1)$ équations indépendantes. A la valeur propre λ_0 ne correspond alors qu'un seul vecteur propre. L'opérateur A n'est pas diagonalisable dans ce cas : les vecteurs propres de A ne sont pas en nombre suffisant pour qu'on puisse construire avec eux seuls une base de l'espace des états.

– il peut toutefois se produire que le système (D-13) comporte, lorsque $\lambda = \lambda_0$, seulement $(N - p)$ équations indépendantes (p étant un nombre supérieur à 1, mais qui ne peut être plus grand que q). A la valeur propre λ_0 correspond alors un sous-espace propre de dimension p, et λ_0 est une valeur propre p fois dégénérée. Supposons par exemple que, pour $\lambda = \lambda_0$, (D-13) comporte $(N - 2)$ équations linéairement indépendantes. Ces équations permettent de calculer les coefficients c_j en fonction de deux d'entre eux, par exemple c_1 et c_2, qui sont arbitraires :

$$c_j = \beta_j^0 \, c_1 + \gamma_j^0 \, c_2 \tag{D-19}$$

(évidemment : $\beta_1^0 = \gamma_2^0 = 1\,;\ \gamma_1^0 = \beta_2^0 = 0$) ; tous les vecteurs propres associés à λ_0 sont de la forme :

$$| \psi_0(c_1, c_2) \rangle = c_1 \, | \psi_0^1 \rangle + c_2 \, | \psi_0^2 \rangle \tag{D-20}$$

avec :

$$\begin{aligned} | \psi_0^1 \rangle &= \sum_j \beta_j^0 \, | u_j \rangle \\ | \psi_0^2 \rangle &= \sum_j \gamma_j^0 \, | u_j \rangle \end{aligned} \tag{D-21}$$

Les vecteurs $| \psi_0(c_1, c_2) \rangle$ constituent bien un espace vectoriel à deux dimensions, ce qui est caractéristique d'une valeur propre doublement dégénérée.

Lorsqu'un opérateur est hermitique, on peut montrer que le degré de dégénérescence p d'une valeur propre λ est toujours égal à sa multiplicité q comme racine de l'équation caractéristique. Comme dans la suite nous n'étudierons dans la plupart des cas que des opérateurs hermitiques, il nous suffira de connaître la multiplicité de chaque racine de (D-14) pour obtenir immédiatement la dimension du sous-espace propre correspondant. Dans un espace de dimension finie N, un opérateur hermitique a donc toujours N vecteurs propres linéairement indépendants (nous verrons plus loin qu'ils peuvent être choisis orthonormés) : cet opérateur est alors diagonalisable (§ D-2-b).

D-2. Observables

D-2-a. Propriétés des valeurs et vecteurs propres d'un opérateur hermitique

Nous considérons ici le cas, très important en mécanique quantique, où l'opérateur A est hermitique :

$$A^\dagger = A \tag{D-22}$$

(i) *Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles.*

En multipliant scalairement par $|\,\psi\,\rangle$ l'équation aux valeurs propres (D-1), on obtient :

$$\langle\,\psi\,|\,A\,|\,\psi\,\rangle = \lambda\,\langle\,\psi\,|\,\psi\,\rangle \tag{D-23}$$

Mais $\langle\,\psi\,|\,A\,|\,\psi\,\rangle$ est un nombre réel si A est hermitique ; en effet :

$$\langle\,\psi\,|\,A\,|\,\psi\,\rangle^* = \langle\,\psi\,|\,A^\dagger\,|\,\psi\,\rangle = \langle\,\psi\,|\,A\,|\,\psi\,\rangle \tag{D-24}$$

où la dernière égalité est due à l'hypothèse (D-22). $\langle\,\psi\,|\,A\,|\,\psi\,\rangle$ et $\langle\,\psi\,|\,\psi\,\rangle$ étant réels, l'équation (D-23) implique que λ doit l'être également.

Si A est hermitique on peut, dans (D-8), remplacer A par $A^\dagger$ et λ par λ^*, puisque nous venons de montrer que λ est réel. On obtient ainsi :

$$\langle\,\psi\,|\,A = \lambda\,\langle\,\psi\,| \tag{D-25}$$

ce qui montre que $\langle\,\psi\,|$ est aussi bra propre de A avec la valeur propre réelle λ. Donc, quel que soit le ket $|\,\varphi\,\rangle$:

$$\langle\,\psi\,|\,A\,|\,\varphi\,\rangle = \lambda\,\langle\,\psi\,|\,\varphi\,\rangle \tag{D-26}$$

On dit que, dans (D-26), on fait agir l'opérateur hermitique A à gauche.

(ii) *Deux vecteurs propres d'un opérateur hermitique correspondant à deux valeurs propres différentes sont orthogonaux.*

Considérons deux vecteurs propres $|\,\psi\,\rangle$ et $|\,\varphi\,\rangle$ de l'opérateur hermitique A :

$$A\,|\,\psi\,\rangle = \lambda\,|\,\psi\,\rangle \tag{D-27-a}$$
$$A\,|\,\varphi\,\rangle = \mu\,|\,\varphi\,\rangle \tag{D-27-b}$$

Comme A est hermitique, on peut écrire (D-27-b) sous la forme :

$$\langle\,\varphi\,|\,A = \mu\,\langle\,\varphi\,| \tag{D-28}$$

Multiplions alors (D-27-a) par $\langle\,\varphi\,|$ à gauche et (D-28) par $|\,\psi\,\rangle$ à droite :

$$\langle\,\varphi\,|\,A\,|\,\psi\,\rangle = \lambda\,\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle \tag{D-29-a}$$
$$\langle\,\varphi\,|\,A\,|\,\psi\,\rangle = \mu\,\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle \tag{D-29-b}$$

En retranchant membre à membre les équations (D-29), on trouve :

$$(\lambda - \mu)\,\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle = 0 \tag{D-30}$$

Par conséquent, si $(\lambda - \mu) \neq 0$, $|\,\varphi\,\rangle$ et $|\,\psi\,\rangle$ sont orthogonaux.

D-2-b. Définition d'une observable

Lorsque $\mathscr{E}$ est de dimension finie, nous avons vu (§ D-1-b) qu'il est toujours possible de former une base avec les vecteurs propres d'un opérateur hermitique. Lorsque $\mathscr{E}$ est de dimension infinie, il n'en est plus forcément ainsi. C'est pourquoi il est utile d'introduire une notion nouvelle, celle d'observable.

Considérons un opérateur hermitique A. Nous supposerons pour simplifier que l'ensemble de ses valeurs propres forme un spectre discret : $\{ a_n \,;\, n = 1, 2, ... \}$, et nous indiquerons ensuite quelles sont les modifications à apporter lorsque tout ou partie de ce spectre est continu. Le degré de dégénérescence de la valeur propre a_n sera désigné par g_n (si $g_n = 1$, a_n est en fait non dégénérée) ; nous noterons $|\,\psi_n^i\,\rangle$ $(i = 1, 2, ...\; g_n)$ g_n vecteurs linéairement indépendants choisis dans le sous-espace propre $\mathscr{E}_n$ de a_n :

$$A\,|\,\psi_n^i\,\rangle = a_n\,|\,\psi_n^i\,\rangle \quad ; \quad i = 1, 2, ..., g_n \tag{D-31}$$

Nous venons de démontrer que tout vecteur appartenant à $\mathscr{E}_n$ est orthogonal à tout vecteur d'un autre sous-espace $\mathscr{E}_{n'}$, associé à $a_{n'} \neq a_n$; donc :

$$\langle\,\psi_n^i\,|\,\psi_{n'}^j\,\rangle = 0 \quad \text{pour } n \neq n' \text{ et } i, j \text{ quelconques} \tag{D-32}$$

A l'intérieur de chaque sous-espace $\mathscr{E}_n$, on peut toujours choisir les $|\,\psi_n^i\,\rangle$ de façon qu'ils soient orthonormés, c'est-à-dire de façon que :

$$\langle\,\psi_n^i\,|\,\psi_n^j\,\rangle = \delta_{ij} \tag{D-33}$$

Si l'on fait un tel choix, on aboutit à un *système orthonormé de vecteurs propres de A* : les $|\,\psi_n^i\,\rangle$ vérifient en effet les relations :

$$\boxed{\langle\,\psi_n^i\,|\,\psi_{n'}^{i'}\,\rangle = \delta_{nn'}\delta_{ii'}} \tag{D-34}$$

obtenues en regroupant (D-32) et (D-33).

Par définition, l'opérateur hermitique A est une *observable* si ce système orthonormé de vecteurs *forme une base* dans l'espace des états. Ceci peut s'exprimer par la relation de fermeture :

$$\boxed{\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{i=1}^{g_n}|\,\psi_n^i\,\rangle\langle\,\psi_n^i\,| = \mathbb{1}} \tag{D-35}$$

Remarques :

(*i*) Les g_n vecteurs $|\,\psi_n^i\,\rangle$ $(i = 1, 2, ..., g_n)$ qui engendrent le sous-espace propre $\mathscr{E}_n$ de a_n étant orthonormés, le projecteur P_n sur ce sous-espace $\mathscr{E}_n$ peut s'écrire (*cf.* § B-3-b-γ) :

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n}|\,\psi_n^i\,\rangle\langle\,\psi_n^i\,| \tag{D-36-a}$$

L'observable A est alors donnée par :

$$A = \sum_n a_n \, P_n \tag{D-36-b}$$

(on vérifie aisément que l'action des deux membres de cette égalité sur tous les kets $|\,\psi_n^i\,\rangle$ donne le même résultat).

(ii) L'égalité (D-35) peut être généralisée aux cas où le spectre de valeurs propres est continu en utilisant les règles données dans le tabeau (II-3). Prenons par exemple un opérateur hermitique dont le spectre est constitué d'une partie discrète $\{\, a_n$ (degré de dégénérescence g_n) $\}$ et d'une partie continue $a(\nu)$ (supposée non dégénérée) :

$$A\,|\,\psi_n^i\,\rangle = a_n\,|\,\psi_n^i\,\rangle \quad ; \quad n = 1, 2, ... \quad i = 1, 2, ..., g_n \tag{D-37-a}$$

$$A\,|\,\psi_\nu\,\rangle = a(\nu)\,|\,\psi_\nu\,\rangle \quad ; \quad \nu_1 < \nu < \nu_2 \tag{D-37-b}$$

On pourra toujours choisir ces vecteurs de façon qu'ils forment un système "orthonormé" :

$$\begin{aligned} &\langle\,\psi_n^i\,|\,\psi_{n'}^{i'}\,\rangle = \delta_{nn'}\delta_{ii'} \\ &\langle\,\psi_\nu\,|\,\psi_{\nu'}\,\rangle = \delta(\nu - \nu') \\ &\langle\,\psi_n^i\,|\,\psi_\nu\,\rangle = 0 \end{aligned} \tag{D-38}$$

Nous dirons que A est une observable si ce système forme une base, c'est-à-dire si :

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\,\psi_n^i\,\rangle\langle\,\psi_n^i\,| \; + \int_{\nu_1}^{\nu_2} \mathrm{d}\nu\,|\,\psi_\nu\,\rangle\langle\,\psi_\nu\,| = \mathbb{1} \tag{D-39}$$

D-2-c. Exemple : le projecteur P_ψ

Montrons que $P_\psi = |\,\psi\,\rangle\langle\,\psi\,|$ (avec $\langle\,\psi\,|\,\psi\,\rangle = 1$) est une observable. Nous avons déjà indiqué (§ B-4-e) qu'il est hermitique, et que ses valeurs propres sont 1 et 0 (*cf.* § D-1-a) ; la première est simple (vecteur propre associé : $|\,\psi\,\rangle$), la seconde infiniment dégénérée (vecteurs propres associés : tous les kets orthogonaux à $|\,\psi\,\rangle$).

Considérons un ket quelconque $|\,\varphi\,\rangle$ de l'espace des états. On peut toujours l'écrire sous la forme :

$$|\,\varphi\,\rangle = P_\psi\,|\,\varphi\,\rangle + (\mathbb{1} - P_\psi)\,|\,\varphi\,\rangle \tag{D-40}$$

$P_\psi\,|\,\varphi\,\rangle$ est ket propre de P_ψ avec la valeur propre 1. En effet, comme $P_\psi^2 = P_\psi$

$$P_\psi(P_\psi\,|\,\varphi\,\rangle) = P_\psi^2\,|\,\varphi\,\rangle = P_\psi\,|\,\varphi\,\rangle \tag{D-41}$$

$(\mathbb{1} - P_\psi)\,|\,\varphi\,\rangle$ est aussi ket propre de P_ψ, mais avec la valeur propre 0. En effet :

$$P_\psi(\mathbb{1} - P_\psi)\,|\,\varphi\,\rangle = (P_\psi - P_\psi^2)\,|\,\varphi\,\rangle = 0 \tag{D-42}$$

Tout ket $|\,\varphi\,\rangle$ peut donc être développé sur des kets propres de P_ψ ; donc, P_ψ est une observable.

Nous verrons au § E-2 deux autres exemples importants d'observables.

D-3. Ensembles d'observables qui commutent

D-3-a. Théorèmes importants

α. *Théorème I*

Si deux opérateurs A et B commutent, et si $|\,\psi\,\rangle$ *est un vecteur propre de A,* $B\,|\,\psi\,\rangle$ *est aussi vecteur propre de A, avec la même valeur propre.*

En effet, si $|\,\psi\,\rangle$ est vecteur propre de A, on a :

$$A\,|\,\psi\,\rangle = a\,|\,\psi\,\rangle \tag{D-43}$$

Appliquons B aux deux membres de cette égalité :

$$BA\,|\,\psi\,\rangle = a\;B\,|\,\psi\,\rangle \tag{D-44}$$

Comme A et B commutent par hypothèse, on a aussi, en remplaçant au premier membre BA par AB :

$$A(B\,|\,\psi\,\rangle) = a(B\,|\,\psi\,\rangle) \tag{D-45}$$

Cette égalité exprime que $B\,|\,\psi\,\rangle$ est vecteur propre de A, avec la valeur propre a ; le théorème est donc démontré.

Deux cas peuvent alors se présenter :

(i) Si a est une valeur propre non dégénérée, tous les vecteurs propres qui lui sont associés sont par définition colinéaires, et $B\,|\,\psi\,\rangle$ est nécessairement proportionnel à $|\,\psi\,\rangle$. Donc $|\,\psi\,\rangle$ est aussi vecteur propre de B.

(ii) Si a est une valeur propre dégénérée, on peut seulement dire que $B\,|\,\psi\,\rangle$ appartient au sous-espace propre $\mathscr{E}_a$ de A, correspondant à la valeur propre a. Donc, quel que soit $|\,\psi\,\rangle \in \mathscr{E}_a$, on a :

$$B\,|\,\psi\,\rangle \in \mathscr{E}_a \tag{D-46}$$

On dit que $\mathscr{E}_a$ est globalement invariant (ou stable) sous l'action de B. Le théorème I peut donc être énoncé sous une seconde forme :

Théorème I' : Si deux opérateurs A et B commutent, tout sous-espace propre de A est globalement invariant sous l'action de B.

β. *Théorème II*

Si deux observables A et B commutent, et si $|\,\psi_1\,\rangle$ *et* $|\,\psi_2\,\rangle$ *sont deux vecteurs propres de A de valeurs propres différentes, l'élément de matrice* $\langle\,\psi_1\,|\,B\,|\,\psi_2\,\rangle$ *est nul.*

En effet, si $|\,\psi_1\,\rangle$ et $|\,\psi_2\,\rangle$ sont des vecteurs propres de A, on peut écrire :

$$\begin{aligned} A\,|\,\psi_1\,\rangle &= a_1\,|\,\psi_1\,\rangle \\ A\,|\,\psi_2\,\rangle &= a_2\,|\,\psi_2\,\rangle \end{aligned} \tag{D-47}$$

D'après le théorème I, le fait que A et B commutent entraîne que $B\,|\,\psi_2\,\rangle$ est vecteur propre de A, avec la valeur propre a_2. $B\,|\,\psi_2\,\rangle$ est donc (*cf.* § D-2-a) orthogonal à $|\,\psi_1\,\rangle$ (vecteur propre de valeur propre $a_1 \neq a_2$), ce qui peut s'écrire :

$$\langle\,\psi_1\,|\,B\,|\,\psi_2\,\rangle = 0 \tag{D-48}$$

Le théorème est donc démontré. On peut d'ailleurs en donner une autre démonstration, sans faire intervenir le théorème I : l'opérateur $[A, B]$ étant nul, on a :

$$\langle \psi_1 \,|\, (AB - BA) \,|\, \psi_2 \rangle = 0 \tag{D-49}$$

En utilisant (D-47) et l'hermiticité de A [*cf.* équation (D-25)], on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 \,|\, AB \,|\, \psi_2 \rangle &= a_1 \, \langle \psi_1 \,|\, B \,|\, \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_1 \,|\, BA \,|\, \psi_2 \rangle &= a_2 \, \langle \psi_1 \,|\, B \,|\, \psi_2 \rangle \end{aligned} \tag{D-50}$$

et l'on peut réécrire (D-49) sous la forme :

$$(a_1 - a_2) \, \langle \psi_1 \,|\, B \,|\, \psi_2 \rangle = 0 \tag{D-51}$$

Comme par hypothèse $(a_1 - a_2)$ n'est pas nul, on en déduit (D-48).

γ. *Théorème fondamental III*

Si deux observables A et B commutent, on peut construire une base orthonormée de l'espace des états constituée par des vecteurs propres communs à A et B.

Considérons deux observables, A et B, qui commutent. Afin de simplifier les notations, nous allons supposer que leur spectre est entièrement discret. Puisque A est une observable, il existe au moins un système orthonormé de vecteurs propres de A qui forme une base dans l'espace des états $\mathscr{E}$. Nous noterons ces vecteurs $|\, u_n^i \rangle$:

$$A \,|\, u_n^i \rangle = a_n \,|\, u_n^i \rangle \quad ; \quad \begin{aligned} n &= 1, 2, ... \\ i &= 1, 2, ..., g_n \end{aligned} \tag{D-52}$$

g_n est le degré de dégénérescence de la valeur propre a_n, c'est-à-dire la dimension du sous-espace propre $\mathscr{E}_n$ correspondant. Nous avons :

$$\langle u_n^i \,|\, u_{n'}^{i'} \rangle = \delta_{nn'} \, \delta_{ii'} \tag{D-53}$$

Quelle est l'allure de la matrice représentant B dans la base $\{ |\, u_n^i \rangle \}$? Nous savons (*cf.* théorème II) que les éléments de matrice $\langle u_n^i \,|\, B \,|\, u_{n'}^{i'} \rangle$ sont nuls lorsque $n \neq n'$ (en revanche, nous ne pouvons rien dire a priori si $n = n'$ et $i \neq i'$). Rangeons les vecteurs de base $|\, u_n^i \rangle$ dans l'ordre :

$$|\, u_1^1 \rangle, \, |\, u_1^2 \rangle, \, ..., \, |\, u_1^{g_1} \rangle \;\; ; \;\; |\, u_2^1 \rangle, \, ..., \, |\, u_2^{g_2} \rangle \;\; ; \;\; |\, u_3^1 \rangle, \, ...$$

Nous obtenons alors pour B une matrice “diagonale par blocs”, c'est-à-dire de la forme :

$$
\begin{array}{c} \\ \mathcal{E}_1 \\ \\ \mathcal{E}_2 \\ \\ \mathcal{E}_3 \\ .. \end{array}
\begin{array}{c}
\begin{array}{cccc} \mathcal{E}_1 & \mathcal{E}_2 & \mathcal{E}_3 & .. \end{array} \\
\left(\begin{array}{c|c|c|c}
\begin{matrix} \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots \end{matrix} & 0 & 0 & 0 \\ \hline
0 & \begin{matrix} \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots \end{matrix} & 0 & 0 \\ \hline
0 & 0 & \ddots & 0 \\ \hline
0 & 0 & 0 & \begin{matrix} \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots \end{matrix}
\end{array}\right)
\end{array}
\qquad \text{(D-54)}
$$

où seules les parties carrées contenant des pointillés (les blocs le long de la diagonale principale) contiennent des éléments de matrice non nuls ; chacun de ces carrés a la dimension du sous-espace propre $\mathscr{E}_n$ qui lui correspond. Le fait que tous les $\mathscr{E}_n$ soient des sous-espaces globalement invariants sous l'action de B (*cf.* § D-3-a-α) apparaît donc clairement sur la matrice.

Deux cas peuvent alors se présenter :

(i) Lorsque a_n est une valeur propre non dégénérée de A, il existe un seul vecteur propre $|\, u_n \,\rangle$ de A, de valeur propre a_n (l'indice i dans $|\, u_n \,\rangle$ est alors inutile) : la dimension g_n de $\mathscr{E}_n$ est égale à 1. Dans la matrice (D-54), le “bloc” correspondant se réduit alors à une matrice 1×1, c'est-à-dire à un simple nombre. Dans la colonne associée à $|\, u_n \,\rangle$, tous les autres éléments de matrice sont nuls. Ceci traduit le fait (*cf.* § D-3-a-α-i) que $|\, u_n \,\rangle$ est un vecteur propre commun à A et B.

(ii) Lorsque a_n est une valeur propre dégénérée de A ($g_n > 1$), le “bloc” représentant B dans $\mathscr{E}_n$ n'est en général pas diagonal : les $|\, u_n^i \,\rangle$ ne sont pas en général vecteurs propres de B.

On peut toutefois remarquer que, l'action de A sur chacun des g_n vecteurs $|\, u_n^i \,\rangle$ se réduisant à une simple multiplication par a_n, la matrice représentant la restriction de A à l'intérieur de $\mathscr{E}_n$ est égale à $a_n I$ (où I est la matrice unité $g_n \times g_n$). Cela traduit le fait qu'un ket quelconque de $\mathscr{E}_n$ est vecteur propre de A avec la valeur propre a_n. Le choix, dans $\mathscr{E}_n$, d'une base telle que $\{\, |\, u_n^i \,\rangle \ ;\ i = 1, 2, ..., g_n \,\}$ est donc arbitraire : quelle que soit cette base, la matrice représentant A dans $\mathscr{E}_n$ est toujours diagonale et égale à $a_n I$. Nous allons utiliser cette propriété pour obtenir une base de $\mathscr{E}_n$ constituée de vecteurs qui soient aussi vecteurs propres de B.

La matrice représentant B dans $\mathscr{E}_n$, lorsque la base est

$\{\, |\, u_n^i \,\rangle \ ;\ i = 1, 2, ..., g_n \,\}$,

a pour éléments :

$$
\beta_{ij}^{(n)} = \langle\, u_n^i \,|\, B \,|\, u_n^j \,\rangle \qquad \text{(D-55)}
$$

Cette matrice est hermitique $\left(\beta_{ji}^{(n)*} = \beta_{ij}^{(n)}\right)$, puisque B est un opérateur hermitique. Elle est donc diagonalisable, c'est-à-dire qu'*on peut trouver dans* $\mathscr{E}_n$ *une nouvelle base* $\{\, |\, v_n^i \,\rangle \ ;\ i = 1, 2, ..., g_n \,\}$ *sur laquelle* B *sera représenté par une matrice*

diagonale :

$$\langle v_n^i \,|\, B \,|\, v_n^j \rangle = \beta_i^{(n)} \delta_{ij} \tag{D-56}$$

Cela signifie que les nouveaux vecteurs de base dans $\mathscr{E}_n$ sont vecteurs propres de B :

$$B \,|\, v_n^i \rangle = \beta_i^{(n)} \,|\, v_n^i \rangle \tag{D-57}$$

Comme nous l'avons vu plus haut, ces vecteurs sont automatiquement vecteurs propres de A avec la valeur propre a_n puisqu'ils appartiennent à $\mathscr{E}_n$. Insistons sur le fait que *les vecteurs propres de A associés à des valeurs propres dégénérées ne sont pas forcément vecteurs propres de B*; ce que nous venons de montrer, c'est qu'*il est toujours possible de choisir, dans chaque sous-espace propre de A, une base de vecteurs propres communs à A et B.*

Si nous effectuons cette opération dans tous les sous-espaces $\mathscr{E}_n$, nous obtenons une base de $\mathscr{E}$, formée de vecteurs propres communs à A et B. Le théorème est donc démontré.

Remarques :

(i) A partir de maintenant, nous désignerons par $|\, u_{n,p}^i \rangle$ les vecteurs propres communs à A et B.

$$\begin{aligned} A \,|\, u_{n,p}^i \rangle &= a_n \,|\, u_{n,p}^i \rangle \\ B \,|\, u_{n,p}^i \rangle &= b_p \,|\, u_{n,p}^i \rangle \end{aligned} \tag{D-58}$$

Les indices n et p qui figurent dans $|\, u_{n,p}^i \rangle$ permettent de repérer les valeurs propres a_n et b_p de A et B ; l'indice supplémentaire i sert éventuellement à distinguer les différents vecteurs de base qui correspondent aux mêmes valeurs propres a_n et b_p (§ D-3-b ci-dessous).

(ii) La réciproque du théorème III est très simple à démontrer : s'il existe une base de vecteurs propres communs à A et B, ces deux observables commutent. En effet, de (D-58), on déduit aisément :

$$\begin{aligned} AB \,|\, u_{n,p}^i \rangle &= b_p \, A \,|\, u_{n,p}^i \rangle = b_p \, a_n \,|\, u_{n,p}^i \rangle \\ BA \,|\, u_{n,p}^i \rangle &= a_n \, B \,|\, u_{n,p}^i \rangle = a_n \, b_p \,|\, u_{n,p}^i \rangle \end{aligned} \tag{D-59}$$

et, en retranchant ces égalités :

$$[A,\, B] \,|\, u_{n,p}^i \rangle = 0 \tag{D-60}$$

Cette égalité est valable quels que soient i, n, p ; comme par hypothèse les vecteurs $|\, u_{n,p}^i \rangle$ forment une base, (D-60) entraîne que $[A,\, B] = 0$.

(iii) Il nous arrivera, dans la suite, d'avoir à résoudre l'équation aux valeurs propres d'une observable C telle que :

$$C = A + B \quad \text{avec} \;\; [A,\, B] = 0 \tag{D-61}$$

où A et B sont aussi des observables.

Lorsqu'on connaît aussi une base $\{ | u^i_{n,p} \rangle \}$ de vecteurs propres communs à A et B, le problème est résolu. En effet, on voit immédiatement que $| u^i_{n,p} \rangle$ est aussi vecteur propre de C, avec pour valeur propre $a_n + b_p$. Le fait que $\{ | u^i_{n,p} \rangle \}$ constitue une base est évidemment essentiel : il permet par exemple de montrer aisément que toutes les valeurs propres de C sont de la forme $a_n + b_p$.

D-3-b. Ensembles complets[7] d'observables qui commutent (E.C.O.C.)[8]

Considérons une observable A, et une base de $\mathscr{E}$ constituée de vecteurs propres $| u_i \rangle$ de A. Si aucune des valeurs propres de A n'est dégénérée, les divers vecteurs de base de $\mathscr{E}$ peuvent être repérés par la valeur propre a_n (l'indice i dans $| u^i_n \rangle$ est dans ce cas inutile). Tous les sous-espaces propres $\mathscr{E}_n$ étant alors de dimension 1, la donnée de la valeur propre détermine de manière unique le vecteur propre correspondant (à un facteur multiplicatif près). En d'autres termes, il existe une seule base de $\mathscr{E}$ formée avec des vecteurs propres de A (nous ne considérons pas comme distinctes deux bases dont les vecteurs sont proportionnels) ; on dit alors que l'observable A constitue à elle seule un E.C.O.C.

Si au contraire certaines valeurs propres de A sont dégénérées (il suffit que l'une d'elles le soit), la situation est différente : la donnée de a_n ne suffit plus toujours à caractériser un vecteur de base, puisqu'aux valeurs propres dégénérées correspondent plusieurs vecteurs indépendants. Dans ce cas, la base des vecteurs propres de A n'est évidemment plus unique : on peut, en effet, prendre n'importe quelle base à l'intérieur de chacun des sous-espaces propres $\mathscr{E}_n$ de dimension supérieure à 1.

Prenons alors une autre observable B qui commute avec A, et construisons une base orthonormée de vecteurs propres communs à A et B. Par définition, A et B forment un E.C.O.C. si cette base est unique (à un facteur de phase près pour chacun des vecteurs qui la constituent), c'est-à-dire si, à chacun des couples possibles de valeurs propres $\{ a_n, b_p \}$ il correspond un seul vecteur de la base.

Remarque :

Au § D-3-a, nous avons construit une base de vecteurs propres communs à A et B en résolvant l'équation aux valeurs propres de B à l'intérieur de chaque sous-espace propre $\mathscr{E}_n$. Pour que A et B constituent un E.C.O.C., il faut et il suffit que, à l'intérieur de chacun de ces sous-espaces, les g_n valeurs propres de B soient toutes distinctes : comme tous les vecteurs de $\mathscr{E}_n$ correspondent à la même valeur propre a_n de A, les g_n vecteurs $| v^i_n \rangle$ peuvent alors être distingués par la valeur propre de B qui leur est associée. Notons bien qu'il n'est pas nécessaire que toutes les valeurs propres de B soient non dégénérées : des vecteurs $| v^i_n \rangle$ appartenant à deux sous-espaces $\mathscr{E}_n$ distincts peuvent avoir la même valeur propre pour B. D'ailleurs, si toutes les valeurs propres de B étaient non dégénérées, il suffirait de prendre B seul pour avoir un E.C.O.C.

---

7. Le mot "complet" est employé ici dans un sens qui n'a rien à voir avec ceux signalés dans la note du § A-2-a, p. 93. Cet emploi du mot complet est consacré par l'usage en mécanique quantique.

8. Pour bien comprendre les notions importantes introduites dans ce paragraphe, il est recommandé au lecteur de s'appuyer sur un exemple concret tel que celui qui est développé dans le Complément H_{II} (exercices corrigés 11 et 12).

Si, pour au moins un des couples possibles $\{ a_n, b_p \}$, il existe plusieurs vecteurs indépendants qui soient vecteurs propres de A et B avec ces valeurs propres, l'ensemble $\{ A, B \}$ n'est pas complet. Ajoutons-lui alors une troisième observable C qui commute à la fois avec A et avec B. On peut reprendre le même raisonnement qu'au § D-3-a ci-dessus, en généralisant : lorsqu'au couple $\{ a_n, b_p \}$ correspond un seul vecteur, celui-ci est forcément vecteur propre de C ; s'il en existe plusieurs, ils forment un sous-espace propre $\mathscr{E}_{n,p}$, dans lequel il est possible de choisir une base constituée de vecteurs qui soient aussi vecteurs propres de C. On construit ainsi, dans l'espace des états, une base orthonormée formée de vecteurs propres communs à A, B et C. A, B et C forment un E.C.O.C. si cette base est unique (à un facteur près), c'est-à-dire si la donnée d'un ensemble possible de valeurs propres $\{ a_n, b_p, c_r \}$ de A, B, C caractérise un seul des vecteurs de cette base. Si ce n'est pas le cas, on ajoutera éventuellement à A, B, C une observable D qui commute avec chacun de ces trois opérateurs, et ainsi de suite. De manière générale, nous sommes donc conduits à poser :
Par définition, un ensemble d'observables A, B, C... est appelé ensemble complet d'observables qui commutent si :

(i) *toutes les observables A, B, C... commutent deux à deux,*

(ii) *la donnée des valeurs propres de tous les opérateurs A, B, C... suffit à déterminer un vecteur propre commun unique* (à un facteur multiplicatif près).

On peut encore dire, ce qui est équivalent :
Un ensemble d'observables A, B, C... est un ensemble complet d'observables qui commutent s'il existe une base orthonormée de vecteurs propres communs, et si cette base est unique (aux facteurs de phase près).

Les E.C.O.C. jouent un rôle important en mécanique quantique. Nous en verrons de nombreux exemples dans la suite (voir en particulier le § E-2-d).

Remarques :

(i) Si $\{ A, B \}$ est un E.C.O.C., on peut obtenir un autre E.C.O.C. en lui adjoignant n'importe quelle observable C, à condition bien sûr qu'elle commute avec A et B. Cependant, on convient généralement de s'en tenir à des ensembles "minimaux", c'est-à-dire qui cessent d'être complets lorsqu'on en exclut une quelconque des observables.

(ii) Soit $\{ A, B, C... \}$ un ensemble complet d'observables qui commutent. Puisque la donnée des valeurs propres a_n, b_n, c_r, ... suffit à caractériser un ket de la base correspondante (à un facteur près), on note parfois ce ket $| a_n, b_p, c_r, ... \rangle$.

(iii) Pour un système physique donné, il existe plusieurs ensembles complets d'observables qui commutent. Nous le verrons déjà, sur un cas particulier, au § E-2-d.

E. Deux exemples importants de représentations et d'observables

Dans ce paragraphe, nous allons revenir à l'espace $\mathscr{F}$ des fonctions d'onde d'une particule, ou plus exactement à l'espace des états $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ qui lui est associé, et que nous définissons de la façon suivante. A toute fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$, on fait

correspondre un ket $|\,\psi\,\rangle$ appartenant à $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$; cette correspondance est linéaire. De plus, le produit scalaire de deux kets coïncide avec celui des fonctions qui leur sont associées :

$$\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle = \int \mathrm{d}^3r\ \varphi^*(\mathbf{r})\ \psi(\mathbf{r}) \tag{E-1}$$

$\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ est alors l'espace des états d'une particule (sans spin).

Nous allons définir et étudier, dans cet espace, deux représentations et deux opérateurs particulièrement importants, puisque nous les associerons, au Chapitre III, à la position et à l'impulsion de la particule considérée. Ils vont de plus nous permettre d'appliquer et d'illustrer les notions que nous avons introduites dans les paragraphes précécents.

E-1. Les représentations $\{\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\}$ et $\{\,|\,\mathbf{p}\,\rangle\,\}$

E-1-a. Définition

Aux §§ A-3-a et A-3-b, nous avons introduit deux “bases” particulières de $\mathscr{F}$: $\{\,\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\,\}$ et $\{\,v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})\,\}$. Elles ne sont pas constituées de fonctions appartenant à $\mathscr{F}$:

$$\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \tag{E-2-a}$$

$$v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2}\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}} \tag{E-2-b}$$

Cependant, toute fonction de carré sommable suffisamment régulière peut être développée sur l'une ou l'autre de ces “bases”.

C'est pourquoi nous supprimerons les guillemets et ferons correspondre un ket à chacune des fonctions de ces bases (*cf.* § B-2-c). Le ket associé à $\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ sera simplement noté $|\,\mathbf{r}_0\,\rangle$, et celui associé à $v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$, $|\,\mathbf{p}_0\,\rangle$:

$$\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \Longleftrightarrow |\,\mathbf{r}_0\,\rangle \tag{E-3-a}$$

$$v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) \Longleftrightarrow |\,\mathbf{p}_0\,\rangle \tag{E-3-b}$$

A partir des bases $\{\,\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\,\}$ et $\{\,v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})\,\}$ de $\mathscr{F}$, nous définissons ainsi dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ deux représentations : la représentation $\{\,|\,\mathbf{r}_0\,\rangle\,\}$ et la représentation $\{\,|\,\mathbf{p}_0\,\rangle\,\}$. Un vecteur de base de la première est caractérisé par trois “indices continus” x_0, y_0 et z_0 qui sont les coordonnées d'un point dans l'espace à trois dimensions ; pour la seconde, les trois indices sont aussi les composantes d'un vecteur ordinaire.

E-1-b. Relations d'orthonormalisation et de fermeture

Calculons $\langle\,\mathbf{r}_0\,|\,\mathbf{r'}_0\,\rangle$. Par définition du produit scalaire dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$:

$$\langle\,\mathbf{r}_0\,|\,\mathbf{r'}_0\,\rangle = \int \mathrm{d}^3r\ \xi^*_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})\ \xi_{\mathbf{r'}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}_0-\mathbf{r'}_0) \tag{E-4-a}$$

où on a utilisé la relation (A-55). De même :

$$\langle \mathbf{p}_0 \,|\, \mathbf{p'}_0 \rangle = \int \mathrm{d}^3r \; v^*_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) \; v_{\mathbf{p'}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p'}_0) \tag{E-4-b}$$

d'après (A-47). Les bases que nous venons de définir sont donc orthonormées au sens large.

Le fait que l'ensemble des $|\,\mathbf{r}_0\,\rangle$ ou celui des $|\,\mathbf{p}_0\,\rangle$ constitue une base dans $\mathscr{E}_\mathbf{r}$ peut s'exprimer par une relation de fermeture dans $\mathscr{E}_\mathbf{r}$, qui s'écrit de manière analogue à (C-10), à condition toutefois de sommer sur trois indices au lieu d'un seul.

On a donc les relations fondamentales :

$\langle \mathbf{r}_0 \,|\, \mathbf{r'}_0 \rangle = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r'}_0)$ **(a)**	$\langle \mathbf{p}_0 \,|\, \mathbf{p'}_0 \rangle = \delta(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p'}_0)$ **(c)**	(E-5)
$\int \mathrm{d}^3r_0 \,|\, \mathbf{r}_0 \rangle \langle \mathbf{r}_0 \,| = \mathbb{1}$ **(b)**	$\int \mathrm{d}^3p_0 \,|\, \mathbf{p}_0 \rangle \langle \mathbf{p}_0 \,| = \mathbb{1}$ **(d)**	

E-1-c. Composantes d'un ket

Considérons un ket $|\,\psi\,\rangle$ quelconque, correspondant à la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$. Les relations de fermeture précédentes permettent de l'écrire sous l'une des deux formes :

$$|\,\psi\,\rangle = \int \mathrm{d}^3r_0 \,|\, \mathbf{r}_0 \rangle \langle \mathbf{r}_0 \,|\, \psi \rangle \tag{E-6-a}$$

$$|\,\psi\,\rangle = \int \mathrm{d}^3p_0 \,|\, \mathbf{p}_0 \rangle \langle \mathbf{p}_0 \,|\, \psi \rangle \tag{E-6-b}$$

On peut calculer les coefficients $\langle \mathbf{r}_0 \,|\, \psi \rangle$ et $\langle \mathbf{p}_0 \,|\, \psi \rangle$ par les formules :

$$\langle \mathbf{r}_0 \,|\, \psi \rangle = \int \mathrm{d}^3r \; \xi^*_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) \; \psi(\mathbf{r}) \tag{E-7-a}$$

$$\langle \mathbf{p}_0 \,|\, \psi \rangle = \int \mathrm{d}^3r \; v^*_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) \; \psi(\mathbf{r}) \tag{E-7-b}$$

On trouve alors :

$$\langle \mathbf{r}_0 \,|\, \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}_0) \tag{E-8-a}$$

$$\langle \mathbf{p}_0 \,|\, \psi \rangle = \overline{\psi}(\mathbf{p}_0) \tag{E-8-b}$$

où $\overline{\psi}(\mathbf{p}_0)$ est la transformée de Fournier de $\psi(\mathbf{r})$.

La valeur $\psi(\mathbf{r}_0)$ *de la fonction d'onde au point* $\mathbf{r}_0$ *apparaît donc comme la composante du ket* $|\,\psi\,\rangle$ *sur le vecteur de base* $|\,\mathbf{r}_0\,\rangle$ de la repésentation $\{\,|\,\mathbf{r}_0\,\rangle\,\}$; la "fonction d'onde dans l'espace des impulsions" $\overline{\psi}(\mathbf{p})$ s'interprète de façon analogue. La possibilité de caractériser $|\,\psi\,\rangle$ par $\psi(\mathbf{r})$ est donc simplement un cas particulier des résultats du § C-3-a.

Par exemple, pour $|\,\psi\,\rangle = |\,\mathbf{p}_0\,\rangle$, la formule (E-8-a) donne :

$$\langle \mathbf{r}_0 \,|\, \mathbf{p}_0 \rangle = v_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_0) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}_0} \tag{E-9}$$

Pour $|\,\psi\,\rangle = |\,\mathbf{r'}_0\,\rangle$, le résultat est bien en accord avec la relation d'orthonormalisation (E-5-a) :

$$\langle\,\mathbf{r}_0\,|\,\mathbf{r'}_0\,\rangle = \xi_{\mathbf{r'}_0}(\mathbf{r}_0) = \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r'}_0) \tag{E-10}$$

Maintenant que nous avons réinterprété la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ et sa transformée de Fourier $\overline{\psi}(\mathbf{p})$, nous allons noter $|\,\mathbf{r}\,\rangle$ et $|\,\mathbf{p}\,\rangle$, au lieu de $|\,\mathbf{r}_0\,\rangle$ et $|\,\mathbf{p}_0\,\rangle$, les vecteurs de base des deux représentations que nous étudions ici. Ainsi, les formules (E-8) s'écriront :

$$\langle\,\mathbf{r}\,|\,\psi\,\rangle = \psi(\mathbf{r}) \tag{E-8-a}$$
$$\langle\,\mathbf{p}\,|\,\psi\,\rangle = \overline{\psi}(\mathbf{p}) \tag{E-8-b}$$

et les relations (E-5) d'orthonormalisation et de fermeture :

$$\begin{aligned} &\langle\,\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r'}\,\rangle = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r'}) \quad \textbf{(a)} && \langle\,\mathbf{p}\,|\,\mathbf{p'}\,\rangle = \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p'}) \quad \textbf{(c)} \\ &\int \mathrm{d}^3r\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\langle\,\mathbf{r}\,| = \mathbb{1} \quad \textbf{(b)} && \int \mathrm{d}^3p\,|\,\mathbf{p}\,\rangle\,\langle\,\mathbf{p}\,| = \mathbb{1} \quad \textbf{(d)} \end{aligned} \tag{E-5}$$

Bien entendu, $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ sont toujours considérés ici comme deux ensembles d'*indices continus*, $\{\,x,\,y,\,z\,\}$ et $\{\,p_x,\,p_y,\,p_z\,\}$ permettant de repérer les kets de base des représentations $\{\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\}$ et $\{\,|\,\mathbf{p}\,\rangle\,\}$ respectivement.

Soit alors une base orthonormée $\{\,u_i(\mathbf{r})\,\}$ de $\mathscr{F}$. A chaque $u_i(\mathbf{r})$ on associe un ket $|\,u_i\,\rangle$ de $\mathscr{E}_\mathbf{r}$. L'ensemble $\{\,|\,u_i\,\rangle\,\}$ forme une base orthonormée dans $\mathscr{E}_\mathbf{r}$; il vérifie donc la relation de fermeture :

$$\sum_i |\,u_i\,\rangle\,\langle\,u_i\,| = \mathbb{1} \tag{E-11}$$

Prenons l'élément de matrice de chacun des deux membres de (E-11) entre $|\,\mathbf{r}\,\rangle$ et $|\,\mathbf{r'}\,\rangle$:

$$\sum_i \langle\,\mathbf{r}\,|\,u_i\,\rangle\,\langle\,u_i\,|\,\mathbf{r'}\,\rangle = \langle\,\mathbf{r}\,|\,\mathbb{1}\,|\,\mathbf{r'}\,\rangle = \langle\,\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r'}\,\rangle \tag{E-12}$$

D'après (E-8-a) et (E-5-a), cette égalité s'écrit :

$$\sum_i u_i(\mathbf{r})\,u_i^*(\mathbf{r'}) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r'}) \tag{E-13}$$

La relation de fermeture sur les $\{\,u_i(\mathbf{r})\,\}$ [formule (A-32)] est donc simplement la traduction, dans la représentation $\{\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\}$, de la relation de fermeture vectorielle (E-11).

E-1-d. Produit scalaire de deux vecteurs

Nous avons défini le produit scalaire de deux kets de $\mathscr{E}_\mathbf{r}$ comme étant celui des fonctions d'onde associées dans $\mathscr{F}$ [équation (E-1)]. A la lumière du § E-1-c précédent, cette définition apparaît simplement comme un cas particulier de la formule (E-1) en insérant la relation de fermeture (E-5-b) entre $\langle\,\varphi\,|$ et $|\,\psi\,\rangle$:

$$\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle = \int \mathrm{d}^3r\,\langle\,\varphi\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\langle\,\mathbf{r}\,|\,\psi\,\rangle \tag{E-14}$$

et en interprétant comme en (E-8-a) les composantes $\langle\,\mathbf{r}\,|\,\psi\,\rangle$ et $\langle\,\mathbf{r}\,|\,\varphi\,\rangle$.

Si l'on se place dans la représentation $\{\,|\,\mathbf{p}\,\rangle\,\}$, on redémontre une propriété bien connue de la transformation de Fourier (Appendice I, § 2-c) :

$$\begin{aligned} \langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle &= \int \mathrm{d}^3p\,\langle\,\varphi\,|\,\mathbf{p}\,\rangle\,\langle\,\mathbf{p}\,|\,\psi\,\rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3p\,\overline{\varphi}^*(\mathbf{p})\,\overline{\psi}(\mathbf{p}) \end{aligned} \tag{E-15}$$

E-1-e. Passage de la représentation $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$ à la représentation $\{ | \mathbf{p} \rangle \}$

Il s'effectue selon la méthode indiquée au § C-5, la seule différence venant du fait que nous avons affaire ici à deux bases continues. Le passage d'une base à l'autre fait intervenir les nombres :

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle^* = (2\pi\hbar)^{-3/2} \, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \tag{E-16}$$

Un ket donné $| \psi \rangle$ est représenté par $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r})$ dans la représentation $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$, et par $\langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \overline{\psi}(\mathbf{p})$ dans la représentation $\{ | \mathbf{p} \rangle \}$. Nous savons déjà [formule (E-7-b)] que $\psi(\mathbf{r})$ et $\overline{\psi}(\mathbf{p})$ sont reliées par la transformation de Fourier. C'est bien ce que donnent les formules de changement de représentation :

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int \mathrm{d}^3p \, \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \, \langle \mathbf{p} | \psi \rangle$$

soit :

$$\psi(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \mathrm{d}^3p \;\; \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \;\; \overline{\psi}(\mathbf{p}) \tag{E-17}$$

Inversement :

$$\langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \int \mathrm{d}^3r \, \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle \, \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$$

c'est-à-dire :

$$\overline{\psi}(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \mathrm{d}^3r \;\; \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \;\; \psi(\mathbf{r}) \tag{E-18}$$

En appliquant la formule générale (C-56), on peut passer aisément des éléments de matrice $\langle \mathbf{r}' | A | \mathbf{r} \rangle = A(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ d'un opérateur A en représentation $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$ aux éléments de matrice $\langle \mathbf{p}' | A | \mathbf{p} \rangle = A(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ du méme opérateur en représentation $\{ | \mathbf{p} \rangle \}$:

$$A(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3} \int \mathrm{d}^3r \int \mathrm{d}^3r' \;\; \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - \mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}')} \;\; A(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \tag{E-19}$$

Une formule analogue permet de calculer $A(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ à partir de $A(\mathbf{p}', \mathbf{p})$.

E-2. Les opérateurs $\boldsymbol{R}$ et $\boldsymbol{P}$

E-2-a. Définition

Soit $| \psi \rangle$ un ket quelconque de $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ et $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(x, y, z)$ la fonction d'onde correspondante. Par définition de l'opérateur X, le ket :

$$| \psi' \rangle = X \, | \psi \rangle \tag{E-20}$$

est représenté, sur la base $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$, par la fonction $\langle \mathbf{r} | \psi' \rangle = \psi'(\mathbf{r}) \equiv \psi'(x, y, z)$ telle que :

$$\psi'(x, y, z) = x \;\, \psi(x, y, z) \tag{E-21}$$

En représentation $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$, l'opérateur X coïncide donc avec l'opérateur multiplication par x. Bien que nous caractérisions X par la façon dont il transforme les fonctions d'onde, c'est un opérateur agissant dans l'espace des états $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$. On introduit de manière analogue deux autres opérateurs, Y et Z. Nous définissons donc X, Y et Z par les formules :

$$\langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle = x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \qquad \text{(E-22-a)}$$
$$\langle \mathbf{r} | Y | \psi \rangle = y \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \qquad \text{(E-22-b)}$$
$$\langle \mathbf{r} | Z | \psi \rangle = z \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \qquad \text{(E-22-c)}$$

où les nombres x, y, z sont les trois composantes de $\mathbf{r}$, c'est-à-dire les trois indices repérant le ket $| \mathbf{r} \rangle$. Les opérateurs X, Y et Z seront considérés comme les "composantes" d'un "opérateur vectoriel" $\mathbf{R}$: pour l'instant, il s'agit là simplement d'une notation condensée, suggérée par le fait que x, y, z sont les composantes du vecteur ordinaire $\mathbf{r}$.

La manipulation des opérateurs X, Y, Z est particulièrement simple en représentation $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$. Par exemple, pour calculer l'élément de matrice $\langle \varphi | X | \psi \rangle$, il suffit d'intercaler la relation de fermeture (E-5-b) entre $\langle \varphi |$ et X, et d'utiliser la définition (E-22) :

$$\begin{aligned} \langle \varphi | X | \psi \rangle &= \int \mathrm{d}^3 r \, \langle \varphi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3 r \, \varphi^*(\mathbf{r}) \, x \, \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \qquad \text{(E-23)}$$

On définit de même l'opérateur vectoriel $\mathbf{P}$ par ses composantes P_x, P_y, P_z, dont l'action, en représentation $\{ | \mathbf{p} \rangle \}$, est donnée par :

$$\langle \mathbf{p} | P_x | \psi \rangle = p_x \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \qquad \text{(E-24-a)}$$
$$\langle \mathbf{p} | P_y | \psi \rangle = p_y \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \qquad \text{(E-24-b)}$$
$$\langle \mathbf{p} | P_z | \psi \rangle = p_z \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \qquad \text{(E-24-c)}$$

où p_x, p_y, p_z sont les trois composantes du vecteur $\mathbf{p}$, c'est-à-dire les trois indices qui apparaissent dans le ket $| \mathbf{p} \rangle$.

Cherchons comment l'opérateur $\mathbf{P}$ agit en représentation $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$. Il suffit pour cela (§ C-5-d) d'utiliser la relation de fermeture (E-5-d) et la matrice de changement de base (E-16) :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle &= \int \mathrm{d}^3 p \, \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | P_x | \psi \rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \mathrm{d}^3 p \; \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \, p_x \, \bar{\psi}(\mathbf{p}) \end{aligned} \qquad \text{(E-25)}$$

On reconnaît alors dans cette relation la transformée de Fourier de $p_x \, \overline{\psi}(\mathbf{p})$, c'est-à-dire $\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial x}\psi(\mathbf{r})$ [Appendice I, relation (38a)]. Donc :

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{P} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \boldsymbol{\nabla} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \qquad \text{(E-26)}$$

En représentation $\{\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\}$, l'opérateur $\mathbf{P}$ coïncide avec l'opérateur différentiel $(\hbar/i)\boldsymbol{\nabla}$ appliqué aux fonctions d'onde. Le calcul, en représentation $\{\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\}$, d'un élément de matrice tel que $\langle\,\varphi\,|\,P_x\,|\,\psi\,\rangle$ s'effectue donc de la manière suivante :

$$\begin{aligned}\langle\,\varphi\,|\,P_x\,|\,\psi\,\rangle &= \int \mathrm{d}^3r\;\langle\,\varphi\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\;\langle\,\mathbf{r}\,|\,P_x\,|\,\psi\,\rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3r\;\varphi^*(\mathbf{r})\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right]\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{E-27}$$

On peut également se placer dans la représentation $\{\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\}$, et calculer les commutateurs entre les opérateurs X, Y, Z, P_x, P_y, P_z. Par exemple :

$$\begin{aligned}\langle\,\mathbf{r}\,|\;[X,P_x]\;|\,\psi\,\rangle &= \langle\,\mathbf{r}\,|\,(XP_x-P_xX)\,|\,\psi\,\rangle \\ &= x\,\langle\,\mathbf{r}\,|\,P_x\,|\,\psi\,\rangle-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle\,\mathbf{r}\,|\,X\,|\,\psi\,\rangle \\ &= \frac{\hbar}{i}\,x\,\frac{\partial}{\partial x}\langle\,\mathbf{r}\,|\,\psi\,\rangle-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\,x\,\langle\,\mathbf{r}\,|\,\psi\,\rangle \\ &= i\hbar\,\langle\,\mathbf{r}\,|\,\psi\,\rangle \end{aligned} \tag{E-28}$$

Ce calcul étant valable pour $|\,\psi\,\rangle$ quelconque et pour n'importe quel ket de base $|\,\mathbf{r}\,\rangle$, on en conclut que[9] :

$$[X,\,P_x]=i\hbar \tag{E-29}$$

On trouve de la même façon tous les autres commutateurs entre les composantes de $\mathbf{R}$ et celles de $\mathbf{P}$. Nous écrirons le résultat sous la forme :

$$\boxed{\left.\begin{aligned}[][R_i,\,R_j] &= 0\\ [P_i,\,P_j] &= 0\\ [R_i,\,P_j] &= i\hbar\delta_{ij}\end{aligned}\right\}\; i,j=1,\,2,\,3} \tag{E-30}$$

où R_1, R_2, R_3 et P_1, P_2, P_3 désignent respectivement X, Y, Z et P_x, P_y, P_z. Les formules (E-30) sont appelées *relations de commutation canoniques.*

E-2-b. $\boldsymbol{R}$ et $\boldsymbol{P}$ sont hermitiques

Pour montrer par exemple que X est un opérateur hermitique, il suffit d'utiliser la formule (E-23) :

$$\begin{aligned}\langle\,\varphi\,|\,X\,|\,\psi\,\rangle &= \int \mathrm{d}^3r\;\;\varphi^*(\mathbf{r})\;x\;\psi(\mathbf{r}) \\ &= \left[\int \mathrm{d}^3r\;\;\varphi^*(\mathbf{r})\;x\;\psi(\mathbf{r})\right]^* \\ &= \langle\,\psi\,|\,X\,|\,\varphi\,\rangle^* \end{aligned} \tag{E-31}$$

D'après le § B-4-e, l'égalité (E-31) est caractéristique d'un opérateur hermitique.

Des démonstrations semblables prouvent que Y et Z sont aussi hermitiques.

9. Le commutateur $[X,\,P_x]$ est un opérateur, et l'on devrait en toute rigueur écrire $[X,\,P_x]=i\hbar\mathbb{1}$. Nous confondrons désormais de plus en plus souvent l'opérateur identité $\mathbb{1}$ avec le nombre 1, sauf lorsqu'il sera important de faire la distinction.

Pour P_x, P_y, P_z, on peut utiliser la représentation $\{\,|\,\mathbf{p}\,\rangle\,\}$, et les calculs sont alors analogues aux précédents.

Il est intéressant de retrouver que $\mathbf{P}$ est hermitique à partir de l'équation (E-26), qui donne son action en représentation $\{\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\}$. Reprenons par exemple la formule (E-27) et intégrons par parties :

$$\begin{aligned}\langle\,\varphi\,|\,P_x\,|\,\psi\,\rangle &= \frac{\hbar}{i}\int \mathrm{d}y\;\;\mathrm{d}z\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\;\,\varphi^*(\mathbf{r})\,\frac{\partial}{\partial x}\,\psi(\mathbf{r})\\ &= \frac{\hbar}{i}\int \mathrm{d}y\;\;\mathrm{d}z\,\left\{\Big[\varphi^*(\mathbf{r})\;\psi(\mathbf{r})\Big]_{x=-\infty}^{x=+\infty}-\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\;\,\psi(\mathbf{r})\,\frac{\partial}{\partial x}\,\varphi^*(\mathbf{r})\right\}\end{aligned}\tag{E-32}$$

L'intégrale qui donne le produit scalaire $\langle\,\varphi\,|\,\psi\,\rangle$ étant convergente, le produit $\varphi^*(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})$ tend vers zéro quand $x\longrightarrow\pm\infty$; le terme intégré est donc nul, et :

$$\begin{aligned}\langle\,\varphi\,|\,P_x\,|\,\psi\,\rangle &= -\frac{\hbar}{i}\int \mathrm{d}^3r\;\;\psi(\mathbf{r})\,\frac{\partial}{\partial x}\,\varphi^*(\mathbf{r})\\ &= \left[\frac{\hbar}{i}\int \mathrm{d}^3r\;\;\psi^*(\mathbf{r})\,\frac{\partial}{\partial x}\,\varphi(\mathbf{r})\right]^*\\ &= \langle\,\psi\,|\,P_x\,|\,\varphi\,\rangle^*\end{aligned}\tag{E-33}$$

On voit que la présence du nombre imaginaire i est essentielle : l'opérateur différentiel $\dfrac{\partial}{\partial x}$, agissant sur les fonctions de $\mathscr{F}$, n'est pas hermitique, à cause du changement de signe qu'introduit l'intégration par parties ; par contre, $i\dfrac{\partial}{\partial x}$ l'est, comme $\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial x}$.

E-2-c. Vecteurs propres de $\boldsymbol{R}$ et $\boldsymbol{P}$

Considérons l'action de l'opérateur X sur le ket $|\,\mathbf{r}_0\,\rangle$; d'après (E-22-a), nous avons :

$$\langle\,\mathbf{r}\,|\,X\,|\,\mathbf{r}_0\,\rangle = x\;\langle\,\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r}_0\,\rangle = x\;\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = x_0\;\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = x_0\;\langle\,\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r}_0\,\rangle \tag{E-34}$$

Cette égalité exprime que les composantes, en représentation $\{\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\}$, du ket $X\,|\,\mathbf{r}_0\,\rangle$ sont égales à celles du ket $|\,\mathbf{r}_0\,\rangle$, multipliées par x_0 ; on a donc :

$$X\,|\,\mathbf{r}_0\,\rangle = x_0\,|\,\mathbf{r}_0\,\rangle \tag{E-35}$$

Un raisonnement analogue nous montre aisément que les kets $|\,\mathbf{r}_0\,\rangle$ sont également vecteurs propres des opérateurs Y et Z ; en supprimant l'indice zéro qui devient alors inutile, on peut écrire :

$$\boxed{\begin{aligned}X\,|\,\mathbf{r}\,\rangle &= x\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\\ Y\,|\,\mathbf{r}\,\rangle &= y\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\\ Z\,|\,\mathbf{r}\,\rangle &= z\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\end{aligned}} \tag{E-36}$$

Les kets $|\,\mathbf{r}\,\rangle$ sont donc les kets propres communs à X, Y et Z ; nous justifions ici la notation $|\,\mathbf{r}\,\rangle$ choisie plus haut : chaque vecteur propre est repéré par un vecteur $\mathbf{r}$, dont les composantes x, y, z représentent trois indices continus correspondant aux valeurs propres de X, Y, Z.

Des arguments semblables peuvent être développés pour l'opérateur $\mathbf{P}$ en se plaçant, cette fois, en représentation $\{ | \mathbf{p} \rangle \}$; on obtient alors :

$$\boxed{\begin{aligned} P_x \, | \mathbf{p} \rangle &= p_x \, | \mathbf{p} \rangle \\ P_y \, | \mathbf{p} \rangle &= p_y \, | \mathbf{p} \rangle \\ P_z \, | \mathbf{p} \rangle &= p_z \, | \mathbf{p} \rangle \end{aligned}} \tag{E-37}$$

Remarque :

On peut aussi démontrer ce résultat en partant de l'équation (E-26) qui donne $\mathbf{P}$ en représentation $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$; en utilisant (E-9), on trouve :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | P_x | \mathbf{p} \rangle &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (2\pi\hbar)^{-3/2} \, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \\ &= p_x \, (2\pi\hbar)^{-3/2} \, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = p_x \, \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \end{aligned} \tag{E-38}$$

Toutes les composantes du ket $P_x | \mathbf{p} \rangle$ en représentation $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$ s'obtiennent en multipliant celles de $| \mathbf{p} \rangle$ par la constante p_x : $| \mathbf{p} \rangle$ est ket propre de P_x avec la valeur propre p_x.

E-2-d. $\boldsymbol{R}$ et $\boldsymbol{P}$ sont des observables

Les relations (E-5-b) et (E-5-d) expriment que les vecteurs $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$ et les vecteurs $\{ | \mathbf{p} \rangle \}$ constituent des bases dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$. Donc, $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ sont des observables.

De plus la donnée des trois valeurs propres x_0, y_0, z_0 de X, Y, Z détermine de manière unique le vecteur propre correspondant $| \mathbf{r}_0 \rangle$: en représentation $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$, ses coordonnées sont $\delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0)$. L'ensemble des trois opérateurs X, Y, Z constitue donc un E.C.O.C. dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$.

On montrerait de même que les trois composantes P_x, P_y, P_z de $\mathbf{P}$ constituent elles aussi un E.C.O.C. dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$.

Notons que, dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$, X ne constitue pas à lui seul un E.C.O.C. : l'indice x_0 étant fixé, y_0 et z_0 peuvent prendre des valeurs réelles quelconques, de sorte que chaque valeur propre x_0 est infiniment dégénérée. Par contre, dans l'espace des états $\mathscr{E}_x$ d'un problème à une dimension, X constituerait un E.C.O.C. : la valeur propre x_0 déterminerait de manière unique le ket propre $| x_0 \rangle$ correspondant, ses coordonnées étant $\delta(x - x_0)$ en représentation $\{ | x \rangle \}$.

Remarque :

Nous avons trouvé deux E.C.O.C. dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$, $\{ X, Y, Z \}$ et $\{ P_x, P_y, P_z \}$. Nous en rencontrerons d'autres plus loin. Signalons par exemple l'ensemble $\{ X, P_y, P_z \}$: ces trois observables commutent [équation (E-30)] ; d'autre part, si l'on se fixe les trois valeurs propres x_0, p_{0_y} et p_{0_z}, il leur correspond un seul ket, la fonction d'onde associée s'écrivant :

$$\psi_{x_0, p_{0_y}, p_{0_z}}(x, y, z) = \delta(x - x_0) \, \frac{1}{2\pi\hbar} \, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(p_{0_y} y + p_{0_z} z)} \tag{E-39}$$

F. Produit tensoriel d'espaces d'états [10]

F-1. Introduction

Nous avons introduit ci-dessus l'espace des états d'un système physique à partir de la notion de fonction d'onde pour une particule. Cependant nous avons raisonné sur des fonctions d'onde, tantôt à une, tantôt à trois dimensions. Or il est clair que l'espace des fonctions de carré sommable n'est pas le même suivant qu'il s'agit de fonctions d'une variable $\psi(x)$ ou de trois variables $\psi(\mathbf{r})$: $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ et $\mathscr{E}_x$ sont donc des espaces différents. Toutefois $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ apparaît essentiellement comme une généralisation de $\mathscr{E}_x$. Existe-t-il une relation plus précise entre ces deux espaces ?

Nous allons, dans cete partie, définir et étudier l'opération de produit tensoriel d'espaces vectoriels [11] et l'appliquer à des espaces d'états. Elle nous fournira en particulier une réponse à la question qui vient d'être posée : on peut construire $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ à partir de $\mathscr{E}_x$ et de deux autres espaces, $\mathscr{E}_y$ et $\mathscr{E}_z$, qui lui sont isomorphes (§ F-4-a ci-dessous).

De la même façon, nous aurons à nous préoccuper plus loin (Chapitres IV et IX) de l'existence, pour certaines particules, d'un moment cinétique intrinsèque ou spin : outre les degrés de liberté externes (position, impulsion), que l'on traite à partir des observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ définies dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$, il faudra tenir compte de degrés de liberté internes, et introduire des observables de spin agissant dans un espace des états de spin $\mathscr{E}_s$. L'espace des états $\mathscr{E}$ d'une particule à spin apparaîtra alors comme le produit tensoriel de $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ et $\mathscr{E}_s$.

Enfin, la notion de produit tensoriel d'espaces d'états permet de résoudre le problème suivant. Soient deux systèmes physiques isolés, (S_1) et (S_2) (ils sont par exemple suffisamment éloignés l'un de l'autre pour que leurs interactions soient parfaitement négligeables) ; les espaces des états correspondant à (S_1) et (S_2) sont respectivement $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$. Supposons maintenant que nous considérions l'ensemble de ces deux systèmes comme formant un système physique unique (S) (ce qui devient indispensable lorsqu'ils sont suffisamment proches pour interagir). Quel est alors l'espace des états $\mathscr{E}$ du système global (S) ?

On voit donc combien les définitions et résultats de ce paragraphe sont utiles en mécanique quantique.

F-2. Définition et propriétés du produit tensoriel

Soient deux [12] espaces, $\mathscr{E}_1$ de dimension N_1 et $\mathscr{E}_2$ de dimension N_2 (N_1 et N_2 pouvant être finis ou infinis). Vecteurs et opérateurs de ces espaces seront affectés d'un indice, (1) ou (2), suivant qu'il s'agit de $\mathscr{E}_1$ ou $\mathscr{E}_2$.

10. Cette partie F n'est pas indispensable à la lecture du Chapitre III. On pourra la reprendre ultérieurement au moment où il faudra utiliser le produit tensoriel (Compléments $\mathrm{D_{III}}$ et $\mathrm{D_{IV}}$ ou Chapitre IX).

11. Cette opération est quelquefois appelée “produit kroneckérien”.

12. Les définitions suivantes s'étendent sans difficulté au produit tensoriel d'un nombre fini d'espaces.

F-2-a. Espace produit tensoriel $\mathscr{E}$

α. *Définition*

Par définition, l'espace vectoriel $\mathscr{E}$ est appelé *produit tensoriel de $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$* :

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_1 \otimes \mathscr{E}_2 \tag{F-1}$$

si à tout couple de vecteurs, $|\,\varphi(1)\,\rangle$ appartenant à $\mathscr{E}_1$ et $|\,\chi(2)\,\rangle$ appartenant à $\mathscr{E}_2$, on associe un vecteur de $\mathscr{E}$, noté[13] :

$$|\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle \tag{F-2}$$

que l'on appelle produit tensoriel de $|\,\varphi(1)\,\rangle$ et $|\,\chi(2)\,\rangle$, cette correspondance vérifiant les conditions suivantes :

(i) Elle est *linéaire* par rapport à la multiplication par les nombres complexes :

$$\begin{aligned}
&\big[\lambda\,|\,\varphi(1)\,\rangle\big] \otimes |\,\chi(2)\,\rangle = \lambda\big[\,|\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle\,\big] \\
&|\,\varphi(1)\,\rangle \otimes \big[\mu\,|\,\chi(2)\,\rangle\big] = \mu\big[\,|\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle\,\big]
\end{aligned} \tag{F-3}$$

(ii) Elle est *distributive* par rapport à l'addition vectorielle :

$$\begin{aligned}
&|\,\varphi(1)\,\rangle \otimes \big[|\,\chi_1(2)\,\rangle + |\,\chi_2(2)\,\rangle\big] = |\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi_1(2)\,\rangle + |\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi_2(2)\,\rangle \\
&\big[|\,\varphi_1(1)\,\rangle + |\,\varphi_2(1)\,\rangle\big] \otimes |\,\chi(2)\,\rangle = |\,\varphi_1(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle + |\,\varphi_2(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle
\end{aligned} \tag{F-4}$$

(iii) Lorsqu'on a choisi une base dans chacun des espaces $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$, $\{\,|\,u_i(1)\,\rangle\,\}$ pour $\mathscr{E}_1$ et $\{\,|\,v_l(2)\,\rangle\,\}$ pour $\mathscr{E}_2$, l'ensemble des vecteurs $|\,u_i(1)\,\rangle \otimes |\,v_l(2)\,\rangle$ constitue une base dans $\mathscr{E}$. Si N_1 et N_2 sont finis, la dimension de $\mathscr{E}$ est par conséquent $N_1 N_2$.

β. *Vecteurs de $\mathscr{E}$*

(i) Considérons d'abord un *vecteur produit tensoriel*, $|\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle$. Quels que soient $|\,\varphi(1)\,\rangle$ et $|\,\chi(2)\,\rangle$, on peut les décomposer sur les bases $\{\,|\,u_i(1)\,\rangle\,\}$ et $\{\,|\,v_l(2)\,\rangle\,\}$ respectivement :

$$\begin{aligned}
&|\,\varphi(1)\,\rangle = \sum_i a_i\,|\,u_i(1)\,\rangle \\
&|\,\chi(2)\,\rangle = \sum_l b_l\,|\,v_l(2)\,\rangle
\end{aligned} \tag{F-5}$$

D'après les propriétés énoncées au § F-2-a-α, le développement du vecteur $|\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle$ s'écrit :

$$|\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle = \sum_{i,l} a_i b_l\,|\,u_i(1)\,\rangle \otimes |\,v_l(2)\,\rangle \tag{F-6}$$

Donc, *les composantes d'un vecteur produit tensoriel sont les produits des composantes des deux vecteurs du produit.*

(ii) *Il existe dans $\mathscr{E}$ des vecteurs qui ne sont pas des produits tensoriels* d'un vecteur de $\mathscr{E}_1$ par un vecteur de $\mathscr{E}_2$. En effet, puisque $\{\,|\,u_i(1)\,\rangle \otimes |\,v_l(2)\,\rangle\,\}$ constitue

13. Ce vecteur peut être noté indifféremment $|\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle$ ou $|\,\chi(2)\,\rangle \otimes |\,\varphi(1)\,\rangle$: l'ordre des deux vecteurs est sans importance.

par hypothèse une base dans $\mathscr{E}$, le vecteur le plus général de $\mathscr{E}$ a pour expression :

$$| \psi \rangle = \sum_{i,l} c_{i,l} \, | u_i(1) \rangle \otimes | v_l(2) \rangle \tag{F-7}$$

Étant donnés $N_1 N_2$ nombres complexes $c_{i,l}$ quelconques, on ne peut pas toujours les mettre sous la forme de produits, $a_i b_l$, de N_1 nombres a_i par N_2 nombres b_l. Donc, il n'existe pas en général de vecteurs $| \varphi(1) \rangle$ et $| \chi(2) \rangle$ dont $| \psi \rangle$ soit le produit tensoriel. Cependant, *un vecteur quelconque de $\mathscr{E}$ peut toujours être décomposé en une combinaison linéaire de vecteurs produits tensoriels*, comme le montre la formule (F-7).

γ. *Produit scalaire dans $\mathscr{E}$*

L'existence de produits scalaires dans $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$ permet d'en définir également un dans $\mathscr{E}$. On définit d'abord le produit scalaire de $| \varphi(1) \, \chi(2) \rangle = | \varphi(1) \rangle \otimes | \chi(2) \rangle$ par $| \varphi'(1) \, \chi'(2) \rangle = | \varphi'(1) \rangle \otimes | \chi'(2) \rangle$ en posant :

$$\langle \varphi'(1) \, \chi'(2) \, | \, \varphi(1) \, \chi(2) \rangle = \langle \varphi'(1) \, | \, \varphi(1) \rangle \, \langle \chi'(2) \, | \, \chi(2) \rangle \tag{F-8}$$

Pour deux vecteurs quelconques de $\mathscr{E}$, il suffit alors d'utiliser les propriétés fondamentales du produit scalaire [équations (B-9), (B-10) et (B-11)], puisque chacun de ces vecteurs est une combinaison linéaire de vecteurs produits tensoriels.

On remarque en particulier que la base $\{ | u_i(1) \, v_l(2) \rangle = | u_i(1) \rangle \otimes | v_l(2) \rangle \}$ est orthonormée si chacune des bases $\{ | u_i(1) \rangle \}$ et $\{ | v_l(2) \rangle \}$ l'est :

$$\begin{aligned} \langle u_{i'}(1) \, v_{l'}(2) \, | \, u_i(1) \, v_l(2) \rangle &= \langle u_{i'}(1) \, | \, u_i(1) \rangle \, \langle v_{l'}(2) \, | \, v_l(2) \rangle \\ &= \delta_{ii'} \; \delta_{ll'} \end{aligned} \tag{F-9}$$

F-2-b. Produit tensoriel d'opérateurs

(i) Considérons d'abord un opérateur linéaire $A(1)$ défini dans $\mathscr{E}_1$. On lui associe un opérateur linéaire $\widetilde{A}(1)$ agissant dans $\mathscr{E}$, que l'on appelle *prolongement de* $A(1)$ *dans* $\mathscr{E}_1$, et qui est caractérisé de la manière suivante : lorsque l'on applique $\widetilde{A}(1)$ à un vecteur produit tensoriel $| \varphi(1) \rangle \otimes | \chi(2) \rangle$, on obtient par définition :

$$\widetilde{A}(1) \big[| \varphi(1) \rangle \otimes | \chi(2) \rangle \big] = \big[A(1) | \varphi(1) \rangle \big] \otimes | \chi(2) \rangle \tag{F-10}$$

L'hypothèse que $\widetilde{A}(1)$ est linéaire suffit alors à le déterminer complètement. En effet, un vecteur $| \psi \rangle$ quelconque de $\mathscr{E}$ peut être écrit sous la forme (F-7). La définition (F-10) permet alors de connaître l'action de $\widetilde{A}(1)$ sur $| \psi \rangle$:

$$\widetilde{A}(1) | \psi \rangle = \sum_{i,l} c_{i,l} \big[A(1) \, | \, u_i(1) \rangle \big] \otimes | v_l(2) \rangle \tag{F-11}$$

On obtient de façon analogue le prolongement $\widetilde{B}(2)$ d'un opérateur $B(2)$ défini initialement dans $\mathscr{E}_2$.

(ii) Soient maintenant $A(1)$ et $B(2)$ deux opérateurs linéaires agissant respectivement dans $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$. Leur *produit tensoriel* $A(1) \otimes B(2)$ est l'opérateur linéaire

de $\mathscr{E}$ défini par la relation suivante, qui décrit son action sur les vecteurs produits tensoriels :

$$\big[A(1) \otimes B(2)\big] \big[\,|\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle\,\big] = \big[A(1)\,|\,\varphi(1)\,\rangle\big] \otimes \big[B(2) \otimes |\,\chi(2)\,\rangle\big] \qquad \text{(F-12)}$$

Ici aussi, cette définition est suffisante pour caractériser $A(1) \otimes B(2)$.

Remarques :

(i) Les prolongements d'opérateurs sont des cas particuliers de produits tensoriels : si $\mathbb{1}(1)$ et $\mathbb{1}(2)$ sont les opérateurs-identités dans $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$ respectivement, $\widetilde{A}(1)$ et $\widetilde{B}(2)$ peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} \widetilde{A}(1) &= A(1) \otimes \mathbb{1}(2) \\ \widetilde{B}(2) &= \mathbb{1}(1) \otimes B(2) \end{aligned} \qquad \text{(F-13)}$$

Inversement, le produit tensoriel $A(1) \otimes B(2)$ coïncide avec le produit ordinaire des deux opérateurs $\widetilde{A}(1)$ et $\widetilde{B}(2)$ de $\mathscr{E}$:

$$A(1) \otimes B(2) = \widetilde{A}(1)\widetilde{B}(2) \qquad \text{(F-14)}$$

(ii) Il est facile de montrer que deux opérateurs tels que $\widetilde{A}(1)$ et $\widetilde{B}(2)$ commutent dans $\mathscr{E}$:

$$\big[\widetilde{A}(1), \widetilde{B}(2)\big] = 0 \qquad \text{(F-15)}$$

Il suffit pour cela de vérifier que $\widetilde{A}(1)\widetilde{B}(2)$ et $\widetilde{B}(2)\widetilde{A}(1)$ donnent le même résultat lorsqu'on les fait agir sur un vecteur quelconque de la base $\{\,|\,u_i(1)\,\rangle \otimes |\,v_l(2)\,\rangle\,\}$:

$$\begin{aligned} \widetilde{A}(1)\widetilde{B}(2)\,|\,u_i(1)\,\rangle \otimes |\,v_l(2)\,\rangle &= \widetilde{A}(1)\Big[|\,u_i(1)\,\rangle \otimes \big[B(2)\,|\,v_l(2)\,\rangle\big]\Big] \\ &= \big[A(1)\,|\,u_i(1)\,\rangle\big] \otimes \big[B(2)\,|\,v_l(2)\,\rangle\big] \qquad \text{(F-16)} \\ \widetilde{B}(2)\widetilde{A}(1)\,|\,u_i(1)\,\rangle \otimes |\,v_l(2)\,\rangle &= \widetilde{B}(2)\Big[\big[A(1)\,|\,u_i(1)\,\rangle\big] \otimes |\,v_l(2)\,\rangle\Big] \\ &= \big[A(1)\,|\,u_i(1)\,\rangle\big] \otimes \big[B(2)\,|\,v_l(2)\,\rangle\big] \qquad \text{(F-17)} \end{aligned}$$

(iii) Le projecteur sur le vecteur produit tensoriel $|\,\varphi(1)\,\chi(2)\,\rangle = |\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle$, qui est un opérateur agissant dans $\mathscr{E}$, s'obtient par produit tensoriel des projecteurs sur $|\,\varphi(1)\,\rangle$ et $|\,\chi(2)\,\rangle$:

$$|\,\varphi(1)\,\chi(2)\,\rangle\,\langle\,\varphi(1)\,\chi(2)\,| = |\,\varphi(1)\,\rangle\,\langle\,\varphi(1)\,| \otimes |\,\chi(2)\,\rangle\,\langle\,\chi(2)\,| \qquad \text{(F-18)}$$

Cette relation découle immédiatement de la définition du produit scalaire dans $\mathscr{E}$.

(iv) Tout comme pour les vecteurs, il existe des opérateurs de $\mathscr{E}$ qui ne sont pas des produits tensoriels d'un opérateur de $\mathscr{E}_1$ par un opérateur de $\mathscr{E}_2$.

F-2-c. Notations

On utilise généralement en mécanique quantique des notations simplifiées par rapport à celles que nous avons définies ci-dessus. Nous les adopterons ici, mais il est important de bien les interpréter à la lumière de ce qui précède.

On supprime d'abord le symbole $\otimes$ indiquant le produit tensoriel, et on juxtapose simplement les vecteurs ou opérateurs que l'on multiplie tensoriellement :

$$|\,\varphi(1)\,\rangle|\,\chi(2)\,\rangle \quad \text{signifie} \quad |\,\varphi(1)\,\rangle \otimes |\,\chi(2)\,\rangle \tag{F-19}$$

$$A(1)B(2) \quad \text{signifie} \quad A(1) \otimes B(2) \tag{F-20}$$

De plus, on note de la même manière le prolongement dans $\mathscr{E}$ d'un opérateur de $\mathscr{E}_1$ ou $\mathscr{E}_2$ et cet opérateur lui-même :

$$A(1) \quad \text{signifie} \quad \widetilde{A}(1) \quad \text{ou} \quad A(1) \tag{F-21}$$

Il n'y a pas de confusion possible en ce qui concerne (F-19) : nous n'avons en effet jamais écrit encore deux kets à la suite l'un de l'autre comme ici. Remarquons en particulier que l'expression $|\,\psi\,\rangle|\,\varphi\,\rangle$, où $|\,\psi\rangle$ et $|\,\varphi\rangle$ appartiennent au même espace $\mathscr{E}$, n'est pas définie dans cet espace : elle représente un vecteur de l'espace produit tensoriel de $\mathscr{E}$ par lui-même.

Au contraire, les notations (F-20) et (F-21) sont légèrement ambiguës, surtout la dernière qui confond en un seul symbole deux opérateurs différents ; cependant, on saura les distinguer en pratique par le vecteur auquel est appliqué ce symbole : suivant qu'il s'agira d'un vecteur de $\mathscr{E}$ ou de $\mathscr{E}_1$, on aura affaire à $\widetilde{A}(1)$ ou à $A(1)$ au sens strict. Quant à la formule (F-20), elle ne pose pas de problème lorsque $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$ sont différents, puisque nous n'avions jusqu'à présent défini que des produits d'opérateurs agissant dans le même espace. On peut d'ailleurs considérer $A(1)B(2)$ comme un produit ordinaire d'opérateurs de $\mathscr{E}$, si l'on interprète $A(1)$ et $B(2)$ comme désignant en fait $\widetilde{A}(1)$ et $\widetilde{B}(2)$ [équation (F-14)].

F-3. Equations aux valeurs propres dans l'espace produit

Les vecteurs de $\mathscr{E}$ qui sont des produits tensoriels d'un vecteur de $\mathscr{E}_1$ par un vecteur de $\mathscr{E}_2$ jouent dans ce qui précède un rôle important. Nous allons voir qu'il en est de même des prolongements d'opérateurs de $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$.

F-3-a. Valeurs et vecteurs propres d'opérateurs prolongés

α. *Équation aux valeurs propres de* $A(1)$

Considérons un opérateur $A(1)$, dont nous connaissons, dans $\mathscr{E}_1$, tous les états propres et valeurs propres. Nous supposerons par exemple le spectre de $A(1)$ entièrement discret :

$$A(1)\,|\,\varphi_n^i(1)\,\rangle = a_n\,|\,\varphi_n^i(1)\,\rangle \quad ; \quad i = 1,\, 2,\, ...,\, g_n \tag{F-22}$$

Nous voulons résoudre, dans $\mathscr{E}$, l'équation aux valeurs propres du prolongement de $A(1)$:

$$A(1)\,|\,\psi\,\rangle = \lambda\,|\,\psi\,\rangle \quad ; \quad |\,\psi\,\rangle \in \mathscr{E} \tag{F-23}$$

On voit immédiatement, d'après (F-10), que tout vecteur de la forme $|\,\varphi_n^i(1)\,\rangle\,|\,\chi(2)\,\rangle$ est vecteur propre de $A(1)$ avec la valeur propre a_n, quel que soit $|\,\chi(2)\,\rangle$; en effet :

$$\begin{aligned} A(1)\,|\,\varphi_n^i(1)\,\rangle\,|\,\chi(2)\,\rangle &= \left[A(1)\,|\,\varphi_n^i(1)\,\rangle\right]|\,\chi(2)\,\rangle \\ &= a_n\,|\,\varphi_n^i(1)\,\rangle\,|\,\chi(2)\,\rangle \end{aligned} \tag{F-24}$$

Montrons que, lorsque $A(1)$ est une observable dans $\mathscr{E}_1$, on obtient ainsi toutes les solutions de (F-23). L'ensemble des kets $|\,\varphi_n^i(1)\,\rangle$ forme alors une base dans $\mathscr{E}_1$; par conséquent, le système orthonormé des vecteurs $|\,\psi_n^{i,l}\,\rangle$ tels que :

$$|\,\psi_n^{i,l}\,\rangle = |\,\varphi_n^i(1)\,\rangle\,|\,v_l(2)\,\rangle \tag{F-25}$$

où $\{\,|\,v_l(2)\,\rangle\,\}$ est une base de $\mathscr{E}_2$, forme aussi une base dans $\mathscr{E}$. On connaît donc une base orthonormée de vecteurs propres de $A(1)$ dans $\mathscr{E}$, $\{\,|\,\psi_n^{i,l}\,\rangle\,\}$, ce qui signifie que l'équation (F-23) est résolue.

On en tire les conclusions suivantes :

– *Si* $A(1)$ *est une observable dans* $\mathscr{E}_1$*, c'est aussi une observable dans* $\mathscr{E}$. Ceci résulte du fait que le prolongement de $A(1)$ est hermitique et que $\{\,|\,\psi_n^{i,l}\,\rangle\,\}$ constitue une base dans $\mathscr{E}$.

– *Le spectre de* $A(1)$ *est le même dans* $\mathscr{E}$ *que dans* $\mathscr{E}_1$: ce sont les mêmes valeurs propres a_n qui interviennent dans (F-22) et (F-24).

– Toutefois, *une valeur propre* a_n *qui était* g_n *fois dégénérée dans* $\mathscr{E}_1$ *a dans* $\mathscr{E}$ *le degré de dégénérescence* $N_2 \times g_n$ En effet, le sous-espace propre associé à a_n est sous-tendu dans $\mathscr{E}$ par les kets $|\,\psi_n^{i,l}\,\rangle = |\,\varphi_n^i(1)\,\rangle\,|\,v_l(2)\,\rangle$ avec n fixé et $i = 1$, 2, ..., g_n ; $l = 1$, 2, ..., N_2. Donc, même si a_n est simple dans $\mathscr{E}_1$, elle est dégénérée (N_2 fois) dans $\mathscr{E}$.

Le projecteur sur le sous-espace propre correspondant à une valeur propre a_n s'écrit, dans $\mathscr{E}$ [*cf.* (F-18)] :

$$\begin{aligned}\sum_{i,l} |\,\psi_n^{i,l}\,\rangle\,\langle\,\psi_n^{i,l}\,| &= \sum_{i,l} |\,\varphi_n^i(1)\,\rangle\,\langle\,\varphi_n^i(1)\,| \otimes |\,v_l(2)\,\rangle\,\langle\,v_l(2)\,| \\ &= \sum_i |\,\varphi_n^i(1)\,\rangle\,\langle\,\varphi_n^i(1)\,| \otimes \mathbb{1}(2)\end{aligned} \tag{F-26}$$

en utilisant dans $\mathscr{E}_2$ la relation de fermeture relative à la base $\{\,|\,v_l(2)\,\rangle\,\}$. C'est donc le prolongement du projecteur $P_n(1) = \sum_i |\,\varphi_n^i(1)\,\rangle\,\langle\,\varphi_n^i(1)\,|$ associé à a_n dans $\mathscr{E}_1$.

β. *Équation aux valeurs propres de* $A(1) + B(2)$

Nous aurons très souvent par la suite à résoudre, dans un espace produit tensoriel tel que $\mathscr{E}$, des équations aux valeurs propres pour des opérateurs de la forme :

$$C = A(1) + B(2) \tag{F-27}$$

où $A(1)$ et $B(2)$ sont des observables dont les valeurs et vecteurs propres sont connus dans $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$ respectivement :

$$\begin{aligned}A(1)\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle &= a_n\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle \\ B(2)\,|\,\chi_p(2)\,\rangle &= b_p\,|\,\chi_p(2)\,\rangle\end{aligned} \tag{F-28}$$

[pour simplifier l'écriture, nous supposerons les spectres de $A(1)$ et $B(2)$ discrets et non dégénérés dans $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$].

$A(1)$ et $B(2)$ commutent [formules (F-16) et (F-17)], et les $|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_p(2)\,\rangle$, qui forment une base dans $\mathscr{E}$, sont vecteurs propres communs à $A(1)$ et $B(2)$:

$$A(1)\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_p(2)\,\rangle = a_n\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_p(2)\,\rangle$$
$$B(2)\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_p(2)\,\rangle = b_p\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_p(2)\,\rangle \qquad \text{(F-29)}$$

Ils sont aussi vecteurs propres de C :

$$C\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_p(2)\,\rangle = (a_n + b_p)\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_p(2)\,\rangle \qquad \text{(F-30)}$$

ce qui résout immédiatement l'équation aux valeurs propres de C.

Donc : *les valeurs propres de $C = A(1) + B(2)$ sont sommes d'une valeur propre de $A(1)$ et d'une valeur propre de $B(2)$; on peut trouver une base de vecteurs propres de C qui sont produits tensoriels d'un vecteur propre de $A(1)$ et d'un vecteur propre de $B(2)$.*

Remarque :

L'équation (F-30) montre que les valeurs propres de C sont toutes de la forme $c_{np} = a_n + b_p$. S'il n'existe pas deux couples différents de valeurs de n et p donnant la même valeur à c_{np}, celle-ci est non dégénérée (rappelons que nous avons supposé a_n et b_p non dégénérées dans $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$ respectivement) ; le vecteur propre de C correspondant est nécessairement le produit tensoriel $|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_p(2)\,\rangle$. Si au contraire la valeur propre c_{np} est par exemple deux fois dégénérée (il existe m et q tels que $c_{mq} = c_{np}$), on peut seulement affirmer que tout vecteur propre de C correspondant à cette valeur propre s'écrit :

$$\lambda\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_p(2)\,\rangle + \mu\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_p(2)\,\rangle \qquad \text{(F-31)}$$

où λ et μ sont des nombres complexes quelconques ; dans ce cas, il existe donc des vecteurs propres de C qui ne sont pas des produits tensoriels.

F-3-b. Ensembles complets d'observables qui commutent dans $\mathscr{E}$

Nous allons finalement montrer que, si l'on a choisi un E.C.O.C. dans chacun des espaces $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$, on en obtient immédiatement un dans $\mathscr{E}$.

Pour fixer les idées, supposons que $A(1)$ constitue à elle seule un E.C.O.C. dans $\mathscr{E}_1$, et que celui de $\mathscr{E}_2$ comporte deux observables, $B(2)$ et $C(2)$. Cela signifie (*cf.* § D-3-b) que toutes les valeurs propres a_n de $A(1)$ sont simples dans $\mathscr{E}_1$:

$$A(1)\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle = a_n\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle \qquad \text{(F-32)}$$

le ket $|\,\varphi_n(1)\,\rangle$ étant unique à un facteur près ; par contre, dans $\mathscr{E}_2$, certaines des valeurs propres b_p de $B(2)$ sont dégénérées, de même que certaines de celles (c_r) de $C(2)$; toutefois, la base de vecteurs propres communs à $B(2)$ et $C(2)$ est unique dans $\mathscr{E}_2$, car il existe un seul ket (à un facteur près) qui soit vecteur propre de $B(2)$ et $C(2)$ avec des valeurs propres b_p et c_r fixées :

$$\begin{cases} B(2)\,|\,\chi_{pr}(2)\,\rangle = b_p\,|\,\chi_{pr}(2)\,\rangle \\ C(2)\,|\,\chi_{pr}(2)\,\rangle = c_r\,|\,\chi_{pr}(2)\,\rangle \\ |\,\chi_{pr}(2)\,\rangle \text{ unique à un facteur près} \end{cases} \qquad \text{(F-33)}$$

Dans $\mathscr{E}$, chacune des valeurs propres a_n est dégénérée d'ordre N_2 (*cf.* § F-3-a) ; donc, $A(1)$ ne forme plus à elle seule un E.C.O.C. De même, il existe N_1 kets linéairement indépendants qui sont vecteurs propres de $B(2)$ et $C(2)$ avec les valeurs propres b_p et c_r respectivement, et l'ensemble $\{ B(2), C(2) \}$ n'est pas non plus complet. Cependant, nous avons vu au § F-3-a que les vecteurs propres communs aux trois observables $A(1)$, $B(2)$ et $C(2)$, qui commutent, sont les $|\,\varphi_n(1)\,\chi_{pr}(2)\,\rangle = |\,\varphi_n(1)\,\rangle\,|\,\chi_{pr}(2)\,\rangle$:

$$\begin{aligned}
A(1)\,|\,\varphi_n(1)\,\chi_{pr}(2)\,\rangle &= a_n\,|\,\varphi_n(1)\,\chi_{pr}(2)\,\rangle \\
B(2)\,|\,\varphi_n(1)\,\chi_{pr}(2)\,\rangle &= b_p\,|\,\varphi_n(1)\,\chi_{pr}(2)\,\rangle \\
C(2)\,|\,\varphi_n(1)\,\chi_{pr}(2)\,\rangle &= c_r\,|\,\varphi_n(1)\,\chi_{pr}(2)\,\rangle
\end{aligned} \tag{F-34}$$

Le système $\{\,|\,\varphi_n(1)\,\chi_{pr}(2)\,\rangle\,\}$ constitue une base dans $\mathscr{E}$, puisqu'il en est ainsi de $\{\,|\,\varphi_n(1)\,\rangle\,\}$ et $\{\,|\,\chi_{pr}(2)\,\rangle\,\}$ dans $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$ respectivement. De plus, si l'on se fixe un ensemble de trois valeurs propres $\{ a_n,\ b_p,\ c_r \}$, il lui correspond un seul vecteur $|\,\varphi_n(1)\,\chi_{pr}(2)\,\rangle$; $A(1)$, $B(2)$ et $C(2)$ constituent donc un E.C.O.C. dans $\mathscr{E}$.

Le raisonnement précédent se généralise sans difficulté : *en réunissant deux ensembles d'observables qui commutent, complets dans $\mathscr{E}_1$ et $\mathscr{E}_2$ respectivement, on obtient un ensemble complet d'observables qui commutent dans $\mathscr{E}$.*

F-4. Exemples d'application

F-4-a. Etats d'une particule à une et à trois dimensions

α. Espaces des états

Reprenons, à la lumière de ce qui précède, le problème dèjà posé dans l'introduction (§ F-1) : comment $\mathscr{E}_x$ et $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ sont-ils reliés ?

$\mathscr{E}_x$ est l'espace des états d'une particule à une dimension, c'est-à-dire l'espace des états associé aux fonctions d'onde $\varphi(x)$. Dans $\mathscr{E}_x$, l'observable X étudiée au § E-2 constitue à elle seule un E.C.O.C. (§ E-2-d) ; ses vecteurs propres sont les kets de base de la représentation $\{\,|\,x\,\rangle\,\}$. Un vecteur $|\,\varphi\,\rangle$ de $\mathscr{E}_x$ est caractérisé, dans cette représentation, par une fonction d'onde $\varphi(x) = \langle\,x\,|\,\varphi\,\rangle$; en particulier, au ket de base $|\,x_0\,\rangle$ correspond $\xi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0)$.

On peut introduire de même des espaces $\mathscr{E}_y$ et $\mathscr{E}_z$ à partir des fonctions d'onde $\chi(y)$ et $\omega(z)$. L'observable Y forme un E.C.O.C. dans $\mathscr{E}_y$, de même que Z dans $\mathscr{E}_z$; les vecteurs propres correspondants sont les kets de base des représentations $\{\,|\,y\,\rangle\,\}$ et $\{\,|\,z\,\rangle\,\}$ de $\mathscr{E}_y$ et $\mathscr{E}_z$ respectivement. Un vecteur $|\,\chi\,\rangle$ de $\mathscr{E}_y$ (ou $|\,\omega\,\rangle$ de $\mathscr{E}_z$) est caractérisé en représentation $\{\,|\,y\,\rangle\,\}$ (ou $\{\,|\,z\,\rangle\,\}$) par une fonction $\chi(y) = \langle\,y\,|\,\chi\,\rangle$ [ou $\omega(z) = \langle\,z\,|\,\omega\,\rangle$] ; la fonction correspondant au ket de base $|\,y_0\,\rangle$ (ou $|\,z_0\,\rangle$) est $\delta(y - y_0)$ [ou $\delta(z - z_0)$].

Formons alors le produit tensoriel :

$$\mathscr{E}_{xyz} = \mathscr{E}_x \otimes \mathscr{E}_y \otimes \mathscr{E}_z \tag{F-35}$$

On obtient une base dans $\mathscr{E}_{xyz}$ par produit tensoriel des bases $\{\,|\,x\,\rangle\,\}$, $\{\,|\,y\,\rangle\,\}$ et $\{\,|\,z\,\rangle\,\}$; nous la noterons $\{\,|\,x, y, z\,\rangle\,\}$, avec :

$$|\,x, y, z\,\rangle = |\,x\,\rangle\,|\,y\,\rangle\,|\,z\,\rangle \tag{F-36}$$

Les kets de cette base sont vecteurs propres simultanés des opérateurs X, Y et Z prolongés dans $\mathscr{E}_{xyz}$:

$$\begin{aligned} X\,|\,x,y,z\,\rangle &= x\,|\,x,y,z\,\rangle \\ Y\,|\,x,y,z\,\rangle &= y\,|\,x,y,z\,\rangle \\ Z\,|\,x,y,z\,\rangle &= z\,|\,x,y,z\,\rangle \end{aligned} \tag{F-37}$$

Donc, $\mathscr{E}_{xyz}$ coïncide avec $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$, espace des états d'une particule à trois dimensions, et $|\,x,y,z\,\rangle$ avec $|\,\mathbf{r}\,\rangle$:

$$|\,x,y,z\,\rangle \equiv |\,\mathbf{r}\,\rangle = |\,x\,\rangle\,|\,y\,\rangle\,|\,z\,\rangle \tag{F-38}$$

où x, y, z sont précisément les composantes cartésiennes de $\mathbf{r}$.

Il existe dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ des kets $|\,\varphi\ \chi\ \omega\,\rangle = |\,\varphi\,\rangle\,|\,\chi\,\rangle\,|\,\omega\,\rangle$ qui sont des produits tensoriels de trois kets, un de $\mathscr{E}_x$, un de $\mathscr{E}_y$ et un de $\mathscr{E}_z$. Leurs composantes dans la représentation $\{\,|\,\mathbf{r}\,\rangle\,\}$ sont alors [*cf.* formule (F-8)] :

$$\langle\,\mathbf{r}\,|\,\varphi\,\chi\,\omega\,\rangle = \langle\,x\,|\,\varphi\,\rangle\,\langle\,y\,|\,\chi\,\rangle\,\langle\,z\,|\,\omega\,\rangle \tag{F-39}$$

Les fonctions d'onde associées sont donc factorisées : $\varphi(x)\ \chi(y)\ \omega(z)$. C'est le cas pour les vecteurs de base eux-mêmes :

$$\langle\,\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r}_0\,\rangle = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = \delta(x-x_0)\ \delta(y-y_0)\ \delta(z-z_0) \tag{F-40}$$

Notons bien que l'état le plus général de $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ n'est pas de cette forme. Il s'écrit :

$$|\,\psi\,\rangle = \int \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \ \psi(x,y,z)\,|\,x,y,z\,\rangle \tag{F-41}$$

Dans $\psi(x,y,z) = \langle\,x,y,z\,|\,\psi\,\rangle$, les dépendances en x, y et z ne se factorisent pas en général : les fonctions d'onde associées aux kets de $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ sont toutes les fonctions d'onde à trois variables.

Les résultats du § F-3 permettent alors de comprendre pourquoi X, qui constitue à lui seul un E.C.O.C. dans $\mathscr{E}_x$, n'a plus cette propriété dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ (*cf.* § E-2-d) : les valeurs propres de son prolongement dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ sont les mêmes que dans $\mathscr{E}_x$, mais elles deviennent infiniment dégénérées du fait que $\mathscr{E}_y$ et $\mathscr{E}_z$ sont de dimension infinie. A partir d'un E.C.O.C. dans $\mathscr{E}_x$, $\mathscr{E}_y$ et $\mathscr{E}_z$, on en construit pour $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$: $\{\,X,Y,Z\,\}$ par exemple, mais aussi $\{\,P_x,Y,Z\,\}$ puisque P_x forme un E.C.O.C. dans $\mathscr{E}_x$, ou $\{\,P_x,P_y,Z\,\}$, etc.

β. *Application importante*

Lorsqu'on veut résoudre dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$ l'équation aux valeurs propres d'un opérateur H tel que :

$$H = H_x + H_y + H_z \tag{F-42}$$

où H_x, H_y et H_z sont les prolongements d'observables agissant respectivement dans $\mathscr{E}_x$, $\mathscr{E}_y$ et $\mathscr{E}_z$, on peut utiliser le raisonnement du § F-3-a-β (en pratique, on s'apercevra que H_x, par exemple, est le prolongement d'une observable de $\mathscr{E}_x$ parce qu'il

sera construit seulement à partir des opérateurs X et P_x). On cherche d'abord les valeurs propres et vecteurs propres de H_x dans $\mathscr{E}_x$, H_y dans $\mathscr{E}_y$ et H_z dans $\mathscr{E}_z$:

$$\begin{aligned} H_x \,|\, \varphi_n \rangle &= E_x^n \,|\, \varphi_n \rangle \\ H_y \,|\, \chi_p \rangle &= E_y^p \,|\, \chi_p \rangle \\ H_z \,|\, \omega_r \rangle &= E_z^r \,|\, \omega_r \rangle \end{aligned} \tag{F-43}$$

Les valeurs propres de H sont alors toutes de la forme :

$$E^{n,p,r} = E_x^n + E_y^p + E_z^r \tag{F-44}$$

et un vecteur propre correspondant à $E^{n,p,r}$ est le produit tensoriel $|\, \varphi_n \rangle \,|\, \chi_p \rangle \,|\, \omega_r \rangle$ $\Big($la fonction d'onde associée à ce vecteur est le produit

$\varphi_n(x)\, \chi_p(y)\, \omega_r(z) = \langle\, x \,|\, \varphi_n \rangle \, \langle\, y \,|\, \chi_p \rangle \, \langle\, z \,|\, \omega_r \rangle\Big)$.

C'est une situation de ce type qui a été envisagée dans le Complément F_I (§ 2), pour justifier l'étude de modèles à une dimension. Il s'agissait alors d'opérateurs différentiels agissant sur les fonctions d'onde :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta + V(\mathbf{r}) \tag{F-45}$$

se décompose comme en (F-42) dans le cas particulier où le potentiel peut s'écrire :

$$V(\mathbf{r}) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \tag{F-46}$$

F-4-b. Etats d'un système de deux particules

Considérons un système physique constitué de deux particules (sans spin), que nous distinguerons en les numérorant (1) et (2). On peut, pour le décrire quantiquement, généraliser la notion de fonction d'onde que nous avons introduite dans le cas d'une particule : un état du système sera caractérisé, à un instant donné, par une fonction de six variables de l'espace $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$. L'interprétation probabiliste d'une telle fonction d'onde relative à deux particules s'énonce de la façon suivante : la probabilité $\mathrm{d}\mathscr{P}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ pour que, à l'instant considéré, la particule (1) soit trouvée dans le volume $\mathrm{d}^3 r_1 = \mathrm{d}x_1\, \mathrm{d}y_1\, \mathrm{d}z_1$ situé au point $\mathbf{r}_1$ *et* la particule (2) dans le volume $\mathrm{d}^3 r_2 = \mathrm{d}x_2\, \mathrm{d}y_2\, \mathrm{d}z_2$ autour de $\mathbf{r}_2$, est donnée par :

$$\mathrm{d}\mathscr{P}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C\, |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2\, \mathrm{d}^3 r_1\, \mathrm{d}^3 r_2 \tag{F-47}$$

La constante de normalisation C s'obtient en imposant que la probabilité totale soit égale à 1 (conservation du nombre des particules ; *cf.* § B-2 du Chapitre I) :

$$\frac{1}{C} = \int \mathrm{d}^3 r_1\, \mathrm{d}^3 r_2\, |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \tag{F-48}$$

ce qui implique que $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est de carré sommable (à six dimensions).

Considérons alors l'espace $\mathscr{E}_{\mathbf{r}_1}$ des états de la particule (1). On peut y définir la représentation $\{\, |\, \mathbf{r}_1 \rangle \,\}$ et les observables X_1, Y_1, Z_1. De même, dans l'espace $\mathscr{E}_{\mathbf{r}_2}$ des états de la particule (2), on introduit la représentation $\{\, |\, \mathbf{r}_2 \rangle \,\}$ et les observables X_2, Y_2, Z_2. Effectuons le produit tensoriel :

$$\mathscr{E}_{\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2} = \mathscr{E}_{\mathbf{r}_1} \otimes \mathscr{E}_{\mathbf{r}_2} \tag{F-49}$$

L'ensemble des vecteurs :

$$|\,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\,\rangle = |\,\mathbf{r}_1\,\rangle\,|\,\mathbf{r}_2\,\rangle \tag{F-50}$$

forme une base dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2}$. Par conséquent, tout ket $|\,\psi\,\rangle$ de cet espace peut s'écrire :

$$|\,\psi\,\rangle = \int \mathrm{d}^3r_1\;\mathrm{d}^3r_2\;\;\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\,|\,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\,\rangle \tag{F-51}$$

avec

$$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \langle\,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\,|\,\psi\,\rangle \tag{F-52}$$

De plus, le carré de la norme de $|\,\psi\,\rangle$ vaut :

$$\langle\,\psi\,|\,\psi\,\rangle = \int \mathrm{d}^3r_1\;\mathrm{d}^3r_2\;\;|\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)|^2 \tag{F-53}$$

Pour qu'il soit fini, il faut que $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ soit de carré sommable. Donc, à chaque ket de $\mathscr{E}_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2}$ est associée une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$: *l'espace des états d'un système de deux particules est le produit tensoriel des espaces correspondant à chacune des particules.* On obtient un E.C.O.C. dans $\mathscr{E}_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2}$ en réunissant par exemple X_1, Y_1, Z_1 et X_2, Y_2, Z_2.

Supposons que l'état du système soit décrit par un ket produit tensoriel :

$$|\,\psi\,\rangle = |\,\psi_1\,\rangle\,|\,\psi_2\,\rangle \tag{F-54}$$

La fonction d'onde correspondante est alors factorisée :

$$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \langle\,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\,|\,\psi\,\rangle = \langle\,\mathbf{r}_1\,|\,\psi_1\,\rangle\,\langle\,\mathbf{r}_2\,|\,\psi_2\,\rangle = \psi_1(\mathbf{r}_1)\;\psi_2(\mathbf{r}_2) \tag{F-55}$$

Dans ce cas, on dit qu'*il n'y a pas de corrélations* entre les deux particules. Nous analyserons plus loin (Complément $\mathrm{D_{III}}$) les conséquences physiques d'une telle situation.

Les considérations de ce § F-4-b peuvent être généralisées : lorsqu'un système physique est constitué de la réunion de deux ou plusieurs systèmes plus simples, son espace des états est le produit tensoriel des espaces correspondant à chacun des systèmes composants.

Références et conseils de lecture du Chapitre II :

La section 10 de la bibliographie contient des références à un certain nombre d'ouvrages de mathématiques, classés en sous-rubriques et autant que possible rangés, dans chacune de ces sous-rubriques, par ordre de complexité croissante. Voir aussi les ouvrages de mécanique quantique (sections 1 et 2 de la bibliographie), où les problèmes mathématiques sont abordés à des niveaux très variés, et où l'on pourra trouver d'autres références.

Le lecteur désireux d'aborder, à partir d'un niveau très simple, les notions mathématiques de base qui sont nécessaires pour le Chapitre II (espaces vectoriels, opérateurs, diagonalisation de matrices ...) pourra par exemple consulter : Arfken (10.4), Chap. 4 ; Bak and Lichtenberg (10.3), Chap. I ; Bass (10.1), Vol. I, Chap. II à V. Certains livres se réfèrent plus explicitement à la mécanique quantique, comme Jackson (10.5) (voir en particulier le Chapitre 5) ou Butkov (10.8), Chap. 10 (espaces vectoriels de dimension finie) et 11(espaces vectoriels de dimension infinie, espace de fonctions). Voie également Meijer and Bauer (2.18), Chap. 1, en particulier la table à la fin de ce chapitre.

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE II

A_{II} : INÉGALITÉ DE SCHWARZ **B_{II} : RAPPEL DE QUELQUES PROPRIÉTÉS UTILES DES OPERATEURS LINÉAIRES** **C_{II} : OPÉRATEURS UNITAIRES**	Rappels de quelques définitions et résultats mathématiques utiles (niveau élémentaire), destinés aux lecteurs peu familiers avec ces notions ; serviront de référence dans la suite (surtout B_{II}).
D_{II} : ÉTUDE PLUS DÉTAILLÉE DES REPRÉSENTATIONS $\{\|\mathbf{r}\rangle\}$ et $\{\|\mathbf{p}\rangle\}$ **E_{II} : QUELQUES PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE DEUX OBSERVABLES Q et P DONT LE COMMUTATEUR EST ÉGAL À $i\hbar$**	Complètent le § E du Chapitre II. D_{II} : reste au niveau du Chapitre II et peut être lu aussitôt après. E_{II} : adopte un point de vue plus général et un peu plus formel, et introduit en particulier l'opérateur de translation ; peut être réservé pour une étude ultérieure.
F_{II} : OPÉRATEUR PARITÉ	Etude de l'opérateur parité, particulièrement important en mécanique quantique ; en même temps, illustration simple des notions du Chapitre II ; conseillé pour ces deux raisons.
G_{II} : APPLICATION DES PROPRIÉTÉS DU PRODUIT TENSORIEL : PUITS INFINI À DEUX DIMENSIONS	Application simple du produit tensoriel (§ F du Chapitre II) ; peut être considéré comme un exercice corrigé.
H_{II} : EXERCICES	Les exercices 11 et 12 sont corrigés ; leur but est de familiariser le lecteur avec les propriétés des observables qui commutent, et la notion d'E.C.O.C., dans un cas particulier très simple ; il est recommandé de faire ces exercices lors de la lecture du § D-3 du Chapitre II.

Complément A_{II}

Inégalité de Schwarz

Quel que soit le ket $|\psi\rangle$ appartenant à l'espace des états $\mathcal{E}$, on a :

$$\langle\psi|\psi\rangle \quad \text{réel} \geq 0 \tag{1}$$

la nullité de $\langle\psi|\psi\rangle$ n'étant possible que si $|\psi\rangle$ est le vecteur nul [*cf.* équation (B-12) du Chapitre II]. Nous allons voir que, de l'inégalité (1), on peut déduire l'inégalité de Schwarz ; cette dernière exprime que, si $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont des kets quelconques de $\mathcal{E}$, alors :

$$\boxed{|\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle|^2 \leq \langle\varphi_1|\varphi_1\rangle\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle} \tag{2}$$

l'égalité étant réalisée si et seulement si $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont proportionnels.

En effet, $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ étant donnés, considérons le ket $|\psi\rangle$ défini par :

$$|\psi\rangle = |\varphi_1\rangle + \lambda|\varphi_2\rangle \tag{3}$$

où λ est un paramètre quelconque. Quel que soit λ :

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\varphi_1|\varphi_1\rangle + \lambda\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle + \lambda^*\langle\varphi_2|\varphi_1\rangle + \lambda\lambda^*\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle \geq 0 \tag{4}$$

Choisissons pour λ la valeur :

$$\lambda = -\frac{\langle\varphi_2|\varphi_1\rangle}{\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle} \tag{5}$$

Dans (4), le deuxième et le troisième terme du second membre sont alors égaux, et opposés au quatrième terme, de sorte que (4) se réduit à :

$$\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle - \frac{\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle\langle\varphi_2|\varphi_1\rangle}{\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle} \geq 0 \tag{6}$$

Comme $\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle$ est positif, nous pouvons multiplier cette inégalité par $\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle$, et il vient :

$$\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle\ \langle\varphi_2|\varphi_2\rangle \geq \langle\varphi_1|\varphi_2\rangle\ \langle\varphi_2|\varphi_1\rangle \tag{7}$$

qui n'est autre que (2). Dans (7), l'égalité ne peut être réalisée que si $\langle\psi|\psi\rangle = 0$, c'est-à-dire, d'après (3), si $|\varphi_1\rangle = -\lambda|\varphi_2\rangle$; les kets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont alors proportionnels.

Références :

Bass I (10.1), § 5-3 ; Arfken (10.4), § 9-4. 165

Complément B_{II}

Rappel de quelques propriétés utiles des opérateurs linéaires

Ce complément a pour but de rappeler un certain nombre de définitions et de propriétés utiles des opérateurs linéaires.

1. Trace d'un opérateur

1-a. Définition

La trace d'un opérateur A, que l'on note Tr A, est la somme de ses éléments de matrice diagonaux.

Lorsque l'espace $\mathcal{E}$ est rapporté à une base orthonormée discrète $\{|u_i\rangle\}$, on a donc, par définition :

$$\text{Tr } A = \sum_i \langle u_i|A|u_i\rangle \tag{1}$$

alors que, lorsque cette base orthonormée est une base continue $\{|w_\alpha\rangle\}$:

$$\text{Tr } A = \int \mathrm{d}\alpha \ \langle w_\alpha|A|w_\alpha\rangle \tag{2}$$

Lorsque $\mathcal{E}$ est un espace de dimension infinie, la trace de l'opérateur A n'est définie que si les expressions (1) et (2) convergent.

1-b. La trace est un invariant

La somme des éléments diagonaux de la matrice représentant un opérateur A dans une base quelconque ne dépend pas de cette base.

Démontrons par exemple cette propriété dans le cas du passage d'une base orthonormée discrète $\{|u_i\rangle\}$ à une autre base orthonormée discrète $\{|t_k\rangle\}$. On a :

$$\sum_i \langle u_i|A|u_i\rangle = \sum_i \langle u_i| \left[\sum_k |t_k\rangle\langle t_k|\right] A|u_i\rangle \tag{3}$$

(on a utilisé la relation de fermeture sur les états $|t_k\rangle$). Le second membre de (3) a pour valeur :

$$\sum_{i,k} \langle u_i|t_k\rangle\langle t_k|A|u_i\rangle = \sum_{i,k} \langle t_k|A|u_i\rangle\langle u_i|t_k\rangle \tag{4}$$

(en effet, il est possible de changer l'ordre de deux nombres dans un produit). Nous pouvons alors remplacer dans (4) $\sum_i |u_i\rangle\langle u_i|$ par $\mathbb{1}$ (relation de fermeture sur les états $|u_i\rangle$), et nous obtenons finalement :

$$\sum_i \langle u_i|A|u_i\rangle = \sum_k \langle t_k|A|t_k\rangle \tag{5}$$

Cette égalité exprime bien, dans le cas particulier choisi, la propriété annoncée.

Remarque :

Si l'opérateur A est une observable, on peut donc calculer Tr A dans une base de vecteurs propres de A. Les éléments de matrice diagonaux sont alors les valeurs propres a_n de A (degré de dégénérescence g_n), et la trace s'écrit :

$$\operatorname{Tr} A = \sum_n g_n\, a_n \tag{6}$$

1-c. Propriétés importantes

$$\operatorname{Tr} AB = \operatorname{Tr} BA \tag{7a}$$

$$\operatorname{Tr} ABC = \operatorname{Tr} BCA = \operatorname{Tr} CAB \tag{7b}$$

De manière générale, la trace du produit d'un nombre quelconque d'opérateurs est invariante lorsqu'on effectue une permutation circulaire sur ces opérateurs. Démontrons par exemple l'égalité (7a) ; on a :

$$\begin{aligned} \operatorname{Tr} AB &= \sum_i \langle u_i|AB|u_i\rangle = \sum_{i,j} \langle u_i|A|u_j\rangle\, \langle u_j|B|u_i\rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle u_j|B|u_i\rangle\, \langle u_i|A|u_j\rangle = \sum_j \langle u_j|BA|u_j\rangle = \operatorname{Tr} BA \end{aligned} \tag{8}$$

(en utilisant deux fois la relation de fermeture sur la base $\{|u_i\rangle\}$). L'égalité (7a) est donc démontrée ; sa généralisation (7b) ne présente pas de difficulté.

2. Algèbre des commutateurs

2-a. Définition

Le commutateur $[A,\ B]$ de deux opérateurs est, par définition :

$$[A, B] = AB - BA \tag{9}$$

2-b. Propriétés

$$[A, B] = -[B, A] \tag{10}$$
$$[A, (B + C)] = [A, B] + [A, C] \tag{11}$$
$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C] \tag{12}$$
$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0 \tag{13}$$
$$[A, B]^\dagger = [B^\dagger, A^\dagger] \tag{14}$$

La démonstration de ces propriétés ne présente pas de difficulté : il suffit de comparer les deux membres de ces égalités après les avoir développés.

3. Restriction d'un opérateur à un sous-espace

Soit P_q le projecteur sur le sous-espace $\mathcal{E}_q$ à q dimensions sous-tendu par les q vecteurs orthonormés $|\varphi_i\rangle$:

$$P_q = \sum_{i=1}^{q} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \tag{15}$$

Par définition, la restriction $\hat{A}_q$ de l'opérateur A au sous-espace $\mathcal{E}_q$ est :

$$\hat{A}_q = P_q A P_q \tag{16}$$

Si $|\psi\rangle$ est un ket quelconque, cette égalité entraîne que :

$$\hat{A}_q|\psi\rangle = P_q A|\hat{\psi}_q\rangle \tag{17}$$

où :

$$|\hat{\psi}_q\rangle = P_q|\psi\rangle \tag{18}$$

est la projection orthogonale de $|\psi\rangle$ dans $\mathcal{E}_q$. Par conséquent, pour faire agir $\hat{A}_q$ sur un ket $|\psi\rangle$ quelconque, on commence par projeter ce ket dans $\mathcal{E}_q$; on fait ensuite agir l'opérateur A sur cette projection ; enfin, on ne retient que la projection dans $\mathcal{E}_q$ du ket ainsi obtenu. L'opérateur $\hat{A}_q$, qui transforme tout ket de $\mathcal{E}_q$ en un ket appartenant au même sous-espace, est donc un opérateur dont l'action a été restreinte à $\mathcal{E}_q$.

Que peut-on dire de la matrice représentant $\hat{A}_q$? Choisissons une base $\{|u_k\rangle\}$ dont les q premiers vecteurs appartiennent à $\mathcal{E}_q$ (ce sont par exemple les $|\varphi_i\rangle$), les autres appartenant au sous-espace supplémentaire. On a :

$$\langle u_i|\hat{A}_q|u_j\rangle = \langle u_i|P_q A P_q|u_j\rangle \tag{19}$$

c'est-à-dire :

$$\langle u_i|\hat{A}_q|u_j\rangle = \begin{cases} \langle u_i|A|u_j\rangle & \text{si } \; i,\, j \leq q \\ 0 \quad \text{si l'un des deux indices } i \text{ ou } j \text{ est supérieur à } q \end{cases} \tag{20}$$

La matrice représentant $\hat{A}_q$ est donc en quelque sorte "découpée" dans celle de A : on ne retient que les éléments de matrice de A associés à des vecteurs de base $|u_i\rangle$ et $|u_j\rangle$ appartenant tous deux à $\mathcal{E}_q$, les autres éléments de matrice étant remplacés par zéro.

4. Fonctions d'opérateurs

4-a. Définition ; propriétés simples

Considérons un opérateur linéaire quelconque A ; il n'est pas difficile de définir l'opérateur A^n : c'est l'opérateur qui correspond à n applications successives de l'opérateur A. La définition de l'opérateur A^{-1}, inverse de A, est elle aussi bien connue : A^{-1} est l'opérateur (s'il existe) qui satisfait les égalités :

$$A^{-1}A = AA^{-1} = \mathbb{1} \tag{21}$$

Comment définir, de manière plus générale, une fonction quelconque d'un opérateur ? Considérons pour cela une fonction F d'une variable z ; supposons que, dans un certain domaine, on puisse développer F en série entière de z :

$$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n \tag{22}$$

Par définition, la fonction correspondante de l'opérateur A est l'opérateur $F(A)$ défini par une série ayant les mêmes coefficients f_n :

$$F(A) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n A^n \tag{23}$$

Par exemple, l'opérateur e^A est défini par :

$$e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!} = \mathbb{1} + A + A^2/2! + ... + A^n/n! + ... \tag{24}$$

Nous n'étudierons pas les problèmes relatifs à la convergence de la série (23), qui dépend des valeurs propres de A et du rayon de convergence de la série (22).

Remarquons que, si $F(z)$ est une fonction réelle, les coefficients f_n sont réels ; si de plus A est hermitique, on voit sur (23) que $F(A)$ est hermitique.

Soit $|\varphi_a\rangle$ un vecteur propre de A, de valeur propre a :

$$A|\varphi_a\rangle = a|\varphi_a\rangle \tag{25}$$

En appliquant successivement n fois l'opérateur A, on obtient :

$$A^n|\varphi_a\rangle = a^n|\varphi_a\rangle \tag{26}$$

Appliquons maintenant la série (23) sur $|\varphi_a\rangle$; nous obtenons :

$$F(A)|\varphi_a\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} f_n a^n |\varphi_a\rangle = F(a)|\varphi_a\rangle \tag{27}$$

D'où la règle : *lorsque $|\varphi_a\rangle$ est vecteur propre de A avec la valeur propre a, $|\varphi_a\rangle$ est aussi vecteur propre de $F(A)$, avec la valeur propre $F(a)$.*

Cette propriété nous permet de donner une seconde définition d'une fonction d'opérateur : considérons un opérateur A diagonalisable (ce qui est toujours le cas si A est une observable), et plaçons-nous dans une base où la matrice associée à A est effectivement diagonale (ses éléments sont alors les valeurs propres a_i de A) ; $F(A)$ est par définition l'opérateur qui est représenté, dans cette même base, par la matrice diagonale d'éléments $F(a_i)$.

Par exemple, si σ_z est la matrice

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{28}$$

on a immédiatement :

$$e^{\sigma_z} = \begin{pmatrix} e & 0 \\ 0 & 1/e \end{pmatrix} \tag{29}$$

Remarque :

Il faut prendre garde, lorsque l'on utilise des fonctions d'opérateurs, à l'ordre de ces derniers. Par exemple, les opérateurs $e^A e^B$, $e^B e^A$, et e^{A+B} ne sont pas en général égaux, lorsque A et B sont des opérateurs et non des nombres. En effet, on a :

$$e^A e^B = \sum_p \frac{A^p}{p!} \sum_q \frac{B^q}{q!} = \sum_{p,q} \frac{A^p\, B^q}{p!\, q!} \tag{30}$$

$$e^B e^A = \sum_q \frac{B^q}{q!} \sum_p \frac{A^p}{p!} = \sum_{p,q} \frac{B^q\, A^p}{p!\, q!} \tag{31}$$

$$e^{A+B} = \sum_p \frac{(A+B)^p}{p!} \tag{32}$$

Lorsque A et B sont quelconques, les seconds membres de (30), (31) et (32) n'ont aucune raison d'être égaux (voir exercice 7 du Complément H_{II}). Par contre, *lorsque A et B commutent*, on a simplement :

$$[A, B] = 0 \Longrightarrow e^A e^B = e^B e^A = e^{A+B} \tag{33}$$

(relation qui est d'ailleurs évidente si l'on considère les matrices diagonales représentant e^A et e^B dans une base de vecteurs propres communs à A et B).

4-b. Un exemple important : opérateur potentiel

Dans des problèmes à une dimension, nous aurons souvent à considérer des opérateurs “potentiel” $V(X)$ (ainsi nommés car ils correspondent à l'énergie potentielle classique $V(x)$ de la particule placée dans un champ de forces), où $V(X)$ est une fonction de l'opérateur position X.

Il découle du paragraphe précédent que $V(X)$ admet pour vecteurs propres les vecteurs propres $|x\rangle$ de X, et que l'on a simplement :

$$V(X)|x\rangle = V(x)|x\rangle \tag{34}$$

Les éléments de matrice de $V(X)$ en représentation $\{|x\rangle\}$ sont donc :

$$\langle x|V(X)|x'\rangle = V(x)\delta(x - x') \tag{35}$$

En appliquant (34) et en utilisant l'hermiticité de $V(X)$ (la fonction $V(x)$ est réelle), on obtient

$$\langle x|V(X)|\psi\rangle = V(x)\langle x|\psi\rangle = V(x)\psi(x) \tag{36}$$

Cette égalité nous montre qu'en représentation $\{|x\rangle\}$, l'action de l'opérateur $V(X)$ est tout simplement la multiplication par $V(x)$.

La généralisation de (34), (35) et (36) aux problèmes à trois dimensions se fait sans difficultés ; dans ce cas, nous obtenons :

$$V(\mathbf{R})|\mathbf{r}\rangle = V(\mathbf{r})|\mathbf{r}\rangle \tag{37}$$

$$\langle \mathbf{r}|V(\mathbf{R})|\mathbf{r}'\rangle = V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{38}$$

$$\langle \mathbf{r}|V(\mathbf{R})|\psi\rangle = V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \tag{39}$$

4-c. Commutateurs faisant intervenir une fonction d'opérateur

La relation de définition (23) montre que A commute avec toute fonction de A :

$$[A, F(A)] = 0 \tag{40}$$

De même, si A et B commutent, il en est de même de $F(A)$ et B :

$$[B, A] = 0 \Longrightarrow [B, F(A)] = 0 \tag{41}$$

Quel résultat obtient-on lorsqu'on cherche le commutateur d'un opérateur avec une fonction d'un autre opérateur qui ne commute pas avec lui ? Nous nous restreindrons ici au cas des opérateurs X et P, dont le commutateur vaut :

$$[X, P] = i\hbar \tag{42}$$

En utilisant la relation (12), on peut calculer :

$$[X, P^2] = [X, PP] = [X, P]P + P[X, P] = 2i\hbar P \tag{43}$$

De façon plus générale, montrons que :

$$[X, P^n] = i\hbar\, n\, P^{n-1} \tag{44}$$

Si nous supposons que cette égalité est vérifiée, nous obtenons :

$$\begin{aligned}[X, P^{n+1}] &= [X, PP^n] = [X, P]P^n + P[X, P^n] \\ &= i\hbar\, P^n + i\hbar n\, PP^{n-1} = i\hbar(n+1)P^n \end{aligned} \tag{45}$$

La relation (44) est donc établie par récurrence.

Calculons maintenant le commutateur $[X, F(P)]$:

$$[X, F(P)] = \sum_n [X, f_n P^n] = \sum_n i\hbar n f_n P^{n-1} \tag{46}$$

Si $F'(z)$ désigne la dérivée de la fonction $F(z)$, on reconnaît dans (46) la définition de l'opérateur $F'(P)$. Donc :

$$\boxed{[X, F(P)] = i\hbar\, F'(P)} \tag{47}$$

Un raisonnement analogue nous aurait permis d'obtenir la relation symétrique :

$$\boxed{[P, G(X)] = -i\hbar\, G'(X)} \tag{48}$$

Remarques :

(i) Le raisonnement précédent repose sur le fait que $F(P)$ (ou $G(X)$) ne dépend que de P (ou de X). Il est plus difficile de calculer un commutateur tel que $[X, \Phi(X, P)]$, où $\Phi(X, P)$ est un opérateur qui dépend à la fois de X et de P : des difficultés surgissent du fait que X et P ne commutent pas.

(ii) Les équations (47) et (48) peuvent être généralisées au cas de deux opérateurs A et B qui, tous deux, commutent avec leur commutateur. En effet, un raisonnement calqué sur le précédent montre que, si l'on a :

$$[A, C] = [B, C] = 0 \tag{49}$$

$$\text{avec} \qquad C = [A, B] \tag{50}$$

alors :

$$[A, F(B)] = [A, B]F'(B) \tag{51}$$

5. Dérivation d'un opérateur

5-a. Définition

Soit $A(t)$ un opérateur qui dépend d'une variable quelconque t. Par définition, la dérivée $\dfrac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$ de $A(t)$ par rapport à t est donnée par la limite (si elle existe) :

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{A(t + \Delta t) - A(t)}{\Delta t} \tag{52}$$

Les éléments de matrice de $A(t)$ dans une base quelconque de vecteurs $|u_i\rangle$ indépendants de t sont des fonctions de t :

$$\langle u_i|A|u_j\rangle = A_{ij}(t) \tag{53}$$

Appelons $\left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}\right) = \left\langle u_i \left| \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} \right| u_j \right\rangle$ les éléments de matrice de $\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$; on peut aisément vérifier la relation :

$$\left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}\right)_{ij} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A_{ij} \tag{54}$$

Nous obtenons donc une règle très simple : pour obtenir les éléments de la matrice représentant $\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$, il suffit de prendre la matrice représentant A et de dériver chacun de ses éléments (sans les changer de place).

5-b. Règles de dérivation

Elles sont analogues à celles que l'on connaît pour les fonctions ordinaires :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(F+G) = \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} \tag{55}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(FG) = \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}G + F\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} \tag{56}$$

Toutefois, il faut bien prendre garde à ne pas modifier l'ordre des opérateurs dans la formule (56).

Démontrons par exemple la seconde de ces égalités. Les éléments de matrice de FG sont :

$$\langle u_i|FG|u_j\rangle = \sum_k \langle u_i|F|u_k\rangle \langle u_k|G|u_j\rangle \tag{57}$$

Nous avons vu que les éléments de matrice de $\mathrm{d}(FG)/\mathrm{d}t$ sont les dérivées par rapport à t de ceux de (FG) ; nous avons donc, en dérivant le second membre de (57) :

$$\begin{aligned} \left\langle u_i \left| \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(FG) \right| u_j \right\rangle &= \sum_k \left[\langle u_i \left| \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} \right| u_k\rangle \langle u_k|G|u_j\rangle \right. \\ &\qquad \left. + \langle u_i|F|u_k\rangle \left\langle u_k \left| \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} \right| u_j \right\rangle \right] \\ &= \left\langle u_i \left| \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}G + F\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} \right| u_j \right\rangle \end{aligned} \tag{58}$$

Cette égalité est valable quels que soient i et j. La formule (56) est donc établie.

5-c. Exemples

Calculons la dérivée de l'opérateur e^{At}. Nous avons par définition :

$$\mathrm{e}^{At} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(At)^n}{n!} \tag{59}$$

En dérivant la série terme à terme, nous obtenons :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{At} &= \sum_{n=0}^{\infty} n\frac{t^{n-1}A^n}{n!} \\ &= A\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(At)^{n-1}}{(n-1)!} \\ &= \left[\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(At)^{n-1}}{(n-1)!}\right]A \qquad (60)\end{aligned}$$

Nous reconnaissons entre les crochets la série qui définit e^{At} (en prenant comme indice de sommation $p = n-1$). Le résultat est donc :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{At} = A\mathrm{e}^{At} = \mathrm{e}^{At}A \qquad (61)$$

Dans ce cas simple où n'intervient qu'un seul opérateur, il est inutile de faire attention à l'ordre des facteurs : e^{At} et A commutent.

Il n'en est pas de même si l'on s'intéresse à la dérivation d'un opérateur tel que $\mathrm{e}^{At}\mathrm{e}^{Bt}$; en appliquant (56) et (61), on obtient en effet :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\mathrm{e}^{At}\mathrm{e}^{Bt}) = A\mathrm{e}^{At}\mathrm{e}^{Bt} + \mathrm{e}^{At}\,B\mathrm{e}^{Bt} \qquad (62)$$

On peut transformer le second membre de cette égalité pour l'écrire $\mathrm{e}^{At}\,A\mathrm{e}^{Bt} + \mathrm{e}^{At}\,B\mathrm{e}^{Bt}$, ou encore $\mathrm{e}^{At}\,A\mathrm{e}^{Bt} + \mathrm{e}^{At}\,\mathrm{e}^{Bt}B$ par exemple ; cependant, on n'obtiendra jamais (sauf bien sûr si A et B commutent) une expression telle que $(A+B)\mathrm{e}^{At}\mathrm{e}^{Bt}$. Dans ce cas, l'ordre des opérateurs est donc important.

Remarque :

Même lorsque la fonction fait intervenir un seul opérateur, les dérivations ne peuvent pas toujours être effectuées selon les règles valables pour des fonctions ordinaires. Par exemple, lorsque $A(t)$ dépend du temps de manière quelconque, la dérivée $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{A(t)}$ *n'est généralement pas égale* à $\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{A(t)}$; en effet, on peut voir en développant $\mathrm{e}^{A(t)}$ en série entière de $A(t)$ que, pour que l'égalité soit réalisée, il faut que $A(t)$ et $\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$ commutent.

5-d. Application : une formule utile

Considérons deux opérateurs A et B qui, par hypothèse, commutent tous deux avec leur commutateur. Dans ce cas, nous allons montrer la relation :

$$\mathrm{e}^{A}\mathrm{e}^{B} = \mathrm{e}^{A+B}\,\mathrm{e}^{\frac{1}{2}[A,B]} \qquad (63)$$

(appelée quelquefois formule de Glauber).

En effet, définissons l'opérateur $F(t)$, fonction de la variable réelle, t, par :

$$F(t) = \mathrm{e}^{At}\,\mathrm{e}^{Bt} \qquad (64)$$

On a :

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = A\mathrm{e}^{At}\,\mathrm{e}^{Bt} + \mathrm{e}^{At}\,B\mathrm{e}^{Bt} = (A + \mathrm{e}^{At}\,B\mathrm{e}^{-At})F(t) \tag{65}$$

Puisque A et B commutent avec leur commutateur, on peut appliquer la formule (51) pour calculer :

$$[\mathrm{e}^{At}, B] = t[A, B]\mathrm{e}^{At} \tag{66}$$

Donc :

$$\mathrm{e}^{At}\,B = B\,\mathrm{e}^{At} + t[A, B]\mathrm{e}^{At} \tag{67}$$

Multiplions à droite les deux membres de cette égalité par e^{-At} ; en reportant la relation obtenue dans (65), nous obtenons :

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = (A + B + t[A, B])F(t) \tag{68}$$

Les opérateurs $A + B$ et $[A, B]$ commutent par hypothèse ; nous pouvons donc intégrer l'équation différentielle (68) comme si $A + B$ et $[A, B]$ étaient des nombres, ce qui donne :

$$F(t) = F(0)\mathrm{e}^{(A+B)t+\frac{1}{2}[A,B]t^2} \tag{69}$$

En faisant $t = 0$, on voit que $F(0) = \mathbb{1}$, et :

$$F(t) = \mathrm{e}^{(A+B)t+\frac{1}{2}[A,B]t^2} \tag{70}$$

Posons alors $t = 1$; nous obtenons l'égalité (63) qui est donc démontrée.

Remarque :

Lorsque les opérateurs A et B sont quelconques, l'égalité (63) n'est en général pas exacte : il est nécessaire que A et B commutent tous deux avec $[A, B]$. Cette condition peut paraître très restrictive ; en fait, on rencontre souvent en mécanique quantique des opérateurs dont le commutateur est un nombre : par exemple, X et P, ou encore les opérateurs a et $a^\dagger$ de l'oscillateur harmonique (*cf.* Chap. V).

Références :

Sous-sections “Ouvrages généraux”, et “Algèbre linéaire – Espaces de Hilbert” de la section 10 de la bibliographie.

Complément C_{II}

Opérateurs unitaires

1. Propriétés générales des opérateurs unitaires

1-a. Définition ; propriétés simples

Par définition, un opérateur U est unitaire si son inverse U^{-1} est égal à son adjoint $U^\dagger$:

$$U^\dagger U = UU^\dagger = \mathbb{1} \tag{1}$$

Considérons deux vecteurs quelconques $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ de $\mathcal{E}$, et leurs transformés $|\tilde{\psi}_1\rangle$ et $|\tilde{\psi}_2\rangle$ sous l'action de U :

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}_1\rangle &= U|\psi_1\rangle \\ |\tilde{\psi}_2\rangle &= U|\psi_2\rangle \end{aligned} \tag{2}$$

Calculons le produit scalaire $\langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_2\rangle$; nous obtenons :

$$\langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_2\rangle = \langle\psi_1|U^\dagger U|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\psi_2\rangle \tag{3}$$

La transformation unitaire associée à l'opérateur U conserve donc le produit scalaire (et par suite la norme) dans $\mathcal{E}$. Lorsque $\mathcal{E}$ est de dimension finie, cette propriété est d'ailleurs caractéristique d'un opérateur unitaire.

Remarques :

(*i*) Si A est un opérateur hermitique, l'opérateur $T = \mathrm{e}^{iA}$ est unitaire ; en effet, on a :

$$T^\dagger = \mathrm{e}^{-iA^\dagger} = \mathrm{e}^{-iA} \tag{4}$$

et donc :

$$\begin{aligned} T^\dagger T &= \mathrm{e}^{-iA}\mathrm{e}^{iA} = \mathbb{1} \\ TT^\dagger &= \mathrm{e}^{iA}\mathrm{e}^{-iA} = \mathbb{1} \end{aligned} \tag{5}$$

puisque, bien évidemment, $-iA$ commute avec iA.

(*ii*) Le produit de deux opérateurs unitaires est aussi unitaire. En effet, si U et V sont unitaires, on a :

$$\begin{aligned} U^\dagger U &= UU^\dagger = \mathbb{1} \\ V^\dagger V &= VV^\dagger = \mathbb{1} \end{aligned} \tag{6}$$

Calculons alors :

$$\begin{aligned} (UV)^\dagger(UV) &= V^\dagger U^\dagger UV = V^\dagger V = \mathbb{1} \\ (UV)(UV)^\dagger &= UVV^\dagger U^\dagger = UU^\dagger = \mathbb{1} \end{aligned} \tag{7}$$

Ces égalités montrent bien que l'opérateur produit UV est unitaire. Cette propriété était d'ailleurs prévisible ; lorsque deux transformations conservent le produit scalaire, l'application successive de ces deux transformations le conserve également.

(*iii*) Dans l'espace habituel des vecteurs réels à trois dimensions, nous connaissons des opérateurs qui conservent la norme et le produit scalaire : les rotations, les symétries par rapport à un point, à un plan, etc. Dans ce cas où l'espace est réel, on dit que ces opérateurs sont orthogonaux ; les opérateurs unitaires constituent la généralisation des opérateurs orthogonaux à des espaces complexes (et bien sûr à un nombre quelconque de dimensions).

1-b. Opérateurs unitaires et changement de base

α. Soit $\{|v_i\rangle\}$ une base orthonormée de l'espace des états $\mathcal{E}$, supposée discrète. Appelons $|\tilde{v}_i\rangle$ le transformé du vecteur $|v_i\rangle$ sous l'action de l'opérateur U :

$$|\tilde{v}_i\rangle = U|v_i\rangle \tag{8}$$

L'opérateur U étant unitaire, nous avons :

$$\langle\tilde{v}_i|\tilde{v}_j\rangle = \langle v_i|v_j\rangle = \delta_{ij} \tag{9}$$

Les vecteurs $|\tilde{v}_i\rangle$ sont donc orthonormés. Montrons qu'ils constituent une base de $\mathcal{E}$. Considérons pour cela un vecteur quelconque $|\psi\rangle$ de $\mathcal{E}$; comme l'ensemble $\{|v_i\rangle\}$ constitue une base, on peut développer le vecteur $U^\dagger|\psi\rangle$ sur les $|v_i\rangle$:

$$U^\dagger|\psi\rangle = \sum_i c_i|v_i\rangle \tag{10}$$

Appliquons l'opérateur U à cette égalité ; nous obtenons :

$$UU^\dagger|\psi\rangle = \sum_i c_i U|v_i\rangle \tag{11}$$

soit encore :

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i|\tilde{v}_i\rangle \tag{12}$$

Cette équation exprime qu'un vecteur $|\psi\rangle$ quelconque peut être développé sur les vecteurs $|\tilde{v}_i\rangle$, qui constituent donc une base. Nous pouvons alors énoncer le résultat suivant : une condition nécessaire pour qu'un opérateur U soit unitaire est que les transformés par U des vecteurs d'une base orthonormée de $\mathcal{E}$ constituent une autre base orthonormée.

β. Réciproquement, montrons que cette condition est suffisante. Par hypothèse, nous avons alors :

$$
\begin{aligned}
&|\tilde{v}_i\rangle = U|v_i\rangle \\
&\langle\tilde{v}_i|\tilde{v}_j\rangle = \delta_{ij} \\
&\sum_i |\tilde{v}_i\rangle\,\langle\tilde{v}_i| = \mathbb{1}
\end{aligned}
\tag{13}
$$

et donc :

$$
\langle\tilde{v}_j|U^\dagger = \langle\tilde{v}_j| \tag{14}
$$

Calculons :

$$
\begin{aligned}
U^\dagger U|v_i\rangle = U^\dagger|\tilde{v}_i\rangle &= \sum_j |v_j\rangle\,\langle v_j|U^\dagger|\tilde{v}_i\rangle \\
&= \sum_j |v_j\rangle\,\langle\tilde{v}_j|\tilde{v}_i\rangle = \sum_j |v_j\rangle\delta_{ij} \\
&= |v_i\rangle
\end{aligned}
\tag{15}
$$

La relation (15), qui est valable quel que soit i, exprime que l'opérateur $U^\dagger U$ est l'opérateur identité. Démontrons de même que $UU^\dagger = \mathbb{1}$; pour cela, considérons l'action de $U^\dagger$ sur un vecteur $|v_i\rangle$:

$$
\begin{aligned}
U^\dagger|v_i\rangle &= \sum_j |v_j\rangle\,\langle v_j|U^\dagger|v_i\rangle \\
&= \sum_j |v_j\rangle\,\langle\tilde{v}_j|\tilde{v}_i\rangle
\end{aligned}
\tag{16}
$$

Nous avons alors :

$$
\begin{aligned}
UU^\dagger|v_i\rangle &= \sum_j U|v_j\rangle\,\langle\tilde{v}_j|v_i\rangle \\
&= \sum_j |\tilde{v}_j\rangle\,\langle\tilde{v}_j|v_i\rangle \\
&= |v_i\rangle
\end{aligned}
\tag{17}
$$

On en déduit que $UU^\dagger = \mathbb{1}$: l'opérateur U est donc unitaire.

1-c. Matrice unitaire

Soient :

$$U_{ij} = \langle v_i|U|v_j\rangle \tag{18}$$

les éléments de matrice de U. Comment reconnaître sur la matrice représentant U si cet opérateur est unitaire ?

La relation (1) nous donne :

$$\langle v_i|U^\dagger U|v_j\rangle = \sum_k \langle v_i|U^\dagger|v_k\rangle \langle v_k|U|v_j\rangle \tag{19}$$

soit encore :

$$\sum_k U_{ki}^* U_{kj} = \delta_{ij} \tag{20}$$

Lorsqu'une matrice est unitaire, la somme des produits des éléments d'une colonne par les complexes conjugués des éléments d'une autre colonne est

– nulle si les deux colonnes sont différentes,
– égale à 1 dans le cas contraire.

Donnons quelques exemples où cette règle peut aisément être vérifiée.

Exemples :

(i) Matrice rotation d'un angle θ autour de Oz, dans l'espace ordinaire à trois dimensions :

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{21}$$

(ii) Matrice rotation dans l'espace des états d'un spin $\frac{1}{2}$ (*cf.* Chap. IX) :

$$R^{(1/2)}(\alpha,\beta,\gamma) = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)}\cos\frac{\beta}{2} & -e^{\frac{i}{2}(\gamma-\alpha)}\sin\frac{\beta}{2} \\ e^{\frac{i}{2}(\gamma-\alpha)}\sin\frac{\beta}{2} & e^{\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \tag{22}$$

1-d. Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur unitaire

Soit $|\psi_u\rangle$ un vecteur propre normé de l'opérateur unitaire U, de valeur propre u :

$$U|\psi_u\rangle = u|\psi_u\rangle \tag{23}$$

Le carré de la norme du vecteur $U|\psi_u\rangle$ est :

$$\langle\psi_u|U^\dagger U|\psi_u\rangle = u^* u\langle\psi_u|\psi_u\rangle = u^* u \tag{24}$$

L'opérateur unitaire conservant la norme, on a nécessairement $u^*u = 1$. Les valeurs propres d'un opérateur unitaire ne peuvent donc être que des nombres complexes de module 1 :

$$u = \mathrm{e}^{i\varphi_u} \quad \text{où} \quad \varphi_u \quad \text{est réel} \tag{25}$$

Considérons deux vecteurs propres $|\psi_u\rangle$ et $|\psi_{u'}\rangle$ de U ; nous aurons alors :

$$\begin{aligned}\langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle &= \langle\psi_u|U^\dagger U|\psi_{u'}\rangle = u^* u' \langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle \\ &= \mathrm{e}^{i(\varphi_{u'}-\varphi_u)}\langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle\end{aligned} \tag{26}$$

Lorsque les valeurs propres u et u' sont différentes, on voit sur (26) que le produit scalaire $\langle\psi_u|\psi_{u'}\rangle$ est nul : deux vecteurs propres d'un opérateur unitaire correspondant à des valeurs propres différentes sont orthogonaux.

2. Transformation unitaire sur les opérateurs

Nous avons vu au § 1-b qu'un opérateur unitaire U permet, à partir d'une base orthonormée $\{|v_i\rangle\}$ de $\mathcal{E}$, d'en construire une autre $\{|\tilde{v}_i\rangle\}$. Nous allons dans ce paragraphe définir une transformation non plus sur les vecteurs, mais sur les opérateurs.

Par définition, le transformé $\tilde{A}$ de l'opérateur A sera l'opérateur qui, dans la base $\{|\tilde{v}_i\rangle\}$, a les mêmes éléments de matrice que l'opérateur A dans la base $\{|v_i\rangle\}$:

$$\langle\tilde{v}_i|\tilde{A}|\tilde{v}_j\rangle = \langle v_i\rangle|A|v_j\rangle \tag{27}$$

Reportons (8) dans cette égalité ; nous obtenons :

$$\langle v_i\rangle|U^\dagger\tilde{A}U|v_j\rangle = \langle v_i\rangle|A|v_j\rangle \tag{28}$$

i et j étant quelconques, nous avons donc :

$$U^\dagger\tilde{A}U = A \tag{29}$$

ou encore, en multipliant cette égalité à gauche par U et à droite par $U^\dagger$:

$$\tilde{A} = UAU^\dagger \tag{30}$$

L'égalité (30) peut-être prise comme définition du transformé $\tilde{A}$ de l'opérateur A par la transformation unitaire U. En mécanique quantique, on a souvent à utiliser de telles transformations : un premier exemple en est donné dans le Complément $\mathrm{F_{II}}$ de ce chapitre (§ 2-a).

Comment peut-on alors obtenir les vecteurs propres de $\tilde{A}$ à partir de ceux de A ? Considérons un vecteur propre $|\varphi_a\rangle$ de A, de valeur propre a :

$$A|\varphi_a\rangle = a|\varphi_a\rangle \tag{31}$$

Soit $|\tilde{\varphi}_a\rangle$ le transformé de $|\varphi_a\rangle$ par l'opérateur U : $|\tilde{\varphi}_a\rangle = U|\varphi_a\rangle$. On a alors :

$$\begin{aligned}\tilde{A}|\tilde{\varphi}_a\rangle &= (UAU^\dagger)U|\varphi_a\rangle = UA(U^\dagger U)|\varphi_a\rangle \\ &= UA|\varphi_a\rangle = aU|\varphi_a\rangle \\ &= a|\tilde{\varphi}_a\rangle\end{aligned} \tag{32}$$

$|\tilde{\varphi}_a\rangle$ est donc vecteur propre de $\tilde{A}$, avec la valeur propre a. De manière générale, on aboutit à la règle suivante : les vecteurs propres du transformé $\tilde{A}$ de A sont les transformés $|\tilde{\varphi}_a\rangle$ des vecteurs propres $|\varphi_a\rangle$ de A ; les valeurs propres sont inchangées.

Remarques :

(i) L'adjoint du transformé $\tilde{A}$ de A par U est le transformé par U de $A^\dagger$:

$$(\tilde{A})^\dagger = (UAU^\dagger)^\dagger = UA^\dagger U^\dagger = \tilde{A^\dagger} \tag{33}$$

Il découle en particulier de cette égalité que, si A est hermitique, $\tilde{A}$ l'est également.

(ii) De façon analogue, on a :

$$(\tilde{A})^2 = UAU^\dagger UAU^\dagger = UAAU^\dagger = \tilde{A^2}$$

et, de manière générale :

$$(\tilde{A})^n = \tilde{A^n} \tag{34}$$

En utilisant la définition (23) du Complément B_{II}, on montre alors aisément que :

$$\tilde{F}(A) = F(\tilde{A}) \tag{35}$$

où $F(A)$ est une fonction de l'opérateur A.

3. Opérateur unitaire infinitésimal

Soit $U(\varepsilon)$ un opérateur unitaire dépendant d'une quantité réelle infiniment petite ε ; par hypothèse, $U(\varepsilon) \longrightarrow \mathbb{1}$ lorsque $\varepsilon \longrightarrow 0$. Développons $U(\varepsilon)$ en série de puissances de ε :

$$U(\varepsilon) = \mathbb{1} + \varepsilon\, G + ... \tag{36}$$

Nous avons alors :

$$U^\dagger(\varepsilon) = \mathbb{1} + \varepsilon\, G^\dagger + ... \tag{37}$$

et :

$$U(\varepsilon)\, U^\dagger(\varepsilon) = U^\dagger(\varepsilon) U(\varepsilon) = \mathbb{1} + \varepsilon(G + G^\dagger) + ... \tag{38}$$

Comme $U(\varepsilon)$ est unitaire, les termes du premier ordre en ε dans le second membre de (38) sont nuls ; nous avons donc :

$$G + G^\dagger = 0 \tag{39}$$

Cette égalité exprime que l'opérateur G est antihermitique ; il est commode de poser :

$$F = iG \tag{40}$$

de façon à obtenir l'équation :

$$F - F^{\dagger} = 0 \tag{41}$$

qui exprime que F est hermitique. Un opérateur unitaire infinitésimal peut donc être écrit sous la forme :

$$U(\varepsilon) = \mathbb{1} - i\varepsilon F \tag{42}$$

où F est un opérateur hermitique.

Reportons (42) dans (30) ; nous obtenons :

$$\tilde{A} = (\mathbb{1} - i\varepsilon F)A(\mathbb{1} + i\varepsilon F^{\dagger}) = (\mathbb{1} - i\varepsilon F)A(\mathbb{1} + i\varepsilon F) \tag{43}$$

soit encore :

$$\tilde{A} - A = -i\varepsilon[F, A] \tag{44}$$

La variation de l'opérateur A sous l'effet de la transformation U est, au premier ordre en ε, proportionnelle au commutateur $[F, A]$.

Complément D_{II}

Etude plus détaillée des représentations $\{|\mathrm{r}\rangle\}$ et $\{|\mathrm{p}\rangle\}$

1. Représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$

1-a. Opérateur $\mathbf{R}$ et fonctions de $\mathbf{R}$

Calculons les éléments de matrice, en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, des opérateurs X, Y, Z ; en utilisant la formule (E-2-c) du Chapitre II et les relations d'orthogonalité des kets $|\mathbf{r}\rangle$, on obtient immédiatement :

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{r}|X|\mathbf{r}'\rangle &= x\ \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\\ \langle\mathbf{r}|Y|\mathbf{r}'\rangle &= y\ \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\\ \langle\mathbf{r}|Z|\mathbf{r}'\rangle &= z\ \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\end{aligned} \tag{1}$$

Ces trois équations peuvent être condensées en une seule :

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{R}|\mathbf{r}'\rangle = \mathbf{r}\ \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{2}$$

Les éléments de matrice, en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, d'une fonction $F(\mathbf{R})$ sont eux aussi très simples [*cf.* équation (27) du Complément B_{II}] :

$$\langle\mathbf{r}|F(\mathbf{R})|\mathbf{r}'\rangle = F(\mathbf{r})\ \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{3}$$

1-b. Opérateur $\mathbf{P}$ et fonctions de $\mathbf{P}$

Calculons l'élément de matrice $\langle \mathbf{r}|P_x|\mathbf{r}'\rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{r}|P_x|\mathbf{r}'\rangle &= \int \mathrm{d}^3p\ \langle \mathbf{r}|P_x|\mathbf{p}\rangle\ \langle \mathbf{p}|\mathbf{r}'\rangle \\
&= \int \mathrm{d}^3p\ p_x\langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle\ \langle \mathbf{p}|\mathbf{r}'\rangle \\
&= (2\pi\hbar)^{-3}\int \mathrm{d}^3p\ p_x\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\
&= \left[\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p_x\ p_x\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}p_x(x-x')}\right] \\
&\quad\times\left[\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p_y\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}p_y(y-y')}\right] \\
&\quad\times\left[\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p_z\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}p_z(z-z')}\right]
\end{aligned} \tag{4}$$

D'où, en utilisant la forme intégrale de la “fonction delta” et de sa dérivée [*cf.* Appendice II, équations (34) et (53)] :

$$\langle \mathbf{r}|P_x|\mathbf{r}'\rangle = \frac{\hbar}{i}\ \delta'(x-x')\ \delta(y-y')\ \delta(z-z') \tag{5}$$

Les éléments de matrice des autres composantes de $\mathbf{P}$ pourraient être obtenus de manière analogue.

Vérifions qu'à partir de la formule (5), on retrouve bien l'action de P_x en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$; calculons pour cela :

$$\langle \mathbf{r}|P_x|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3r'\ \langle \mathbf{r}|P_x|\mathbf{r}'\rangle\ \langle \mathbf{r}'|\psi\rangle \tag{6}$$

D'après (5) :

$$\langle \mathbf{r}|P_x|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\int \delta'(x-x')\mathrm{d}x' \int \delta(y-y')\ \mathrm{d}y' \int \delta(z-z')\ \psi(x',y',z')\ \mathrm{d}z' \tag{7}$$

En utilisant la relation

$$\int \delta'(-u)\ f(u)\ \mathrm{d}u = -\int \delta'(u)\ f(u)\ \mathrm{d}u = f'(0) \tag{8}$$

et en prenant $u = x' - x$, on obtient :

$$\langle \mathbf{r}|P_x|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,y,z) \tag{9}$$

et nous retrouvons bien l'égalité (E-26) du Chapitre II.

Que vaut l'élément de matrice $\langle \mathbf{r}|G(\mathbf{P})|\mathbf{r}'\rangle$ d'une fonction $G(\mathbf{P})$ de l'opérateur

$\mathbf{P}$? Un calcul analogue nous donne :

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{r}|G(\mathbf{P})|\mathbf{r}'\rangle &= \int \mathrm{d}^3p\ \langle\mathbf{r}|G(\mathbf{P})|\mathbf{p}\rangle\ \langle\mathbf{p}|\mathbf{r}'\rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-3}\int \mathrm{d}^3p\ G(\mathbf{p})\ \mathrm{e}^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2}\ \tilde{G}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \end{aligned} \tag{10}$$

où $\tilde{G}(\mathbf{r})$ est la transformée de Fourier inverse de la fonction $G(\mathbf{p})$:

$$\tilde{G}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int \mathrm{d}^3p\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\ G(\mathbf{p}) \tag{11}$$

1-c. Equation de Schrödinger en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$

Dans le Chapitre III, nous introduirons l'équation de Schrödinger, fondamentale en mécanique quantique :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \tag{12}$$

où H est l'opérateur hamiltonien, que nous définirons alors. Pour une particule (sans spin) plongée dans un potentiel scalaire $V(\mathbf{r})$ [*cf.* équation (B-42) du Chapitre III] :

$$H = \frac{1}{2m}\mathbf{P}^2 + V(\mathbf{R}) \tag{13}$$

Nous allons chercher à écrire cette équation en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, c'est-à-dire en faisant intervenir la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r},t)$ définie par :

$$\psi(\mathbf{r},t) = \langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle \tag{14}$$

En projetant (12) sur $|\mathbf{r}\rangle$, dans le cas où H est donné par la formule (13), nous obtenons :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2m}\langle\mathbf{r}|\mathbf{P}^2|\psi(t)\rangle + \langle\mathbf{r}|V(\mathbf{R})|\psi(t)\rangle \tag{15}$$

Les quantités qui interviennent dans cette égalité peuvent être exprimées en fonction de $\psi(\mathbf{r},t)$; en effet, nous avons :

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle = \frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) \tag{16}$$

$$\langle\mathbf{r}|V(\mathbf{R})|\psi(t)\rangle = V(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r},t) \tag{17}$$

L'élément de matrice $\langle\mathbf{r}|\mathbf{P}^2|\psi\rangle$ peut être calculé en utilisant le fait qu'en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, $\mathbf{P}$ agit comme $\dfrac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}$:

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{r}|\mathbf{P}^2|\psi(t)\rangle &= \langle\mathbf{r}|(P_x^2+P_y^2+P_z^2)|\psi(t)\rangle \\ &= -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z,t) \\ &= -\hbar^2\Delta\psi(\mathbf{r},t)\end{aligned} \tag{18}$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r},t)} \tag{19}$$

C'est bien l'équation d'onde que nous avons introduite au Chapitre I (§ B-2).

2. Représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$

2-a. Opérateur $\mathbf{P}$ et fonctions de $\mathbf{P}$

Nous obtenons sans difficulté des formules analogues à (2) et (3) :

$$\langle\mathbf{p}|\mathbf{P}|\mathbf{p}'\rangle = \mathbf{p}\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \tag{20}$$

$$\langle\mathbf{p}|G(\mathbf{P})|\mathbf{p}'\rangle = G(\mathbf{p})\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \tag{21}$$

2-b. Opérateur $\mathbf{R}$ et fonctions de $\mathbf{R}$

Des raisonnements analogues à ceux du § 1 nous donnent les formules correspondant à (5) et (10) :

$$\langle\mathbf{p}|X|\mathbf{p}'\rangle = i\hbar\,\delta'(p_x - p'_x)\,\delta(p_y - p'_y)\,\delta(p_z - p'_z) \tag{22}$$

et :

$$\langle\mathbf{p}|F(\mathbf{R})|\mathbf{p}'\rangle = (\mathbf{2}\pi\hbar)^{\mathbf{-3/2}}\bar{\mathbf{F}}(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \tag{23}$$

avec :

$$\bar{F}(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int \mathrm{d}^3r\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}F(\mathbf{r}) \tag{24}$$

2-c. Equation de Schrödinger en représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$

Introduisons la “fonction d'onde en représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$” par :

$$\overline{\psi}(\mathbf{p},t) = \langle\mathbf{p}|\psi(t)\rangle \tag{25}$$

et cherchons, à partir de (12), quelle est l'équation qui donne l'évolution dans le temps de $\overline{\psi}(\mathbf{p},t)$. En projetant (12) sur le ket $\{|\mathbf{p}\rangle\}$, nous obtenons :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{p}|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2m}\langle\mathbf{p}|\mathbf{P}^2|\psi(t)\rangle + \langle\mathbf{p}|V(\mathbf{R})|\psi(t)\rangle \tag{26}$$

Or nous avons :

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{p}|\psi(t)\rangle = \frac{\partial}{\partial t}\overline{\psi}(\mathbf{p},t) \tag{27}$$

$$\langle\mathbf{p}|\mathbf{P}^2|\psi(t)\rangle = \mathbf{p}^2\,\overline{\psi}(\mathbf{p},t) \tag{28}$$

Il nous reste donc à calculer la quantité :

$$\langle\mathbf{p}|V(\mathbf{R})|\psi(t)\rangle = \int \mathrm{d}^3p'\langle\mathbf{p}|V(\mathbf{R})|\mathbf{p}'\rangle\,\langle\mathbf{p}'|\psi(t)\rangle \tag{29}$$

En utilisant (23), il vient :

$$\langle \mathbf{p}|V(\mathbf{R})|\psi(t)\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \mathrm{d}^3p' \, \overline{V}(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \, \overline{\psi}(\mathbf{p}', t) \tag{30}$$

où $\overline{V}(\mathbf{p})$ est la transformée de Fourier de $V(\mathbf{r})$:

$$\overline{V}(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \mathrm{d}^3r \, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \, V(\mathbf{r}) \tag{31}$$

L'équation de Schrödinger en représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ s'écrit donc :

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\overline{\psi}(\mathbf{p}, t) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\overline{\psi}(\mathbf{p}, t) + (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \mathrm{d}^3p' \, \overline{V}(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \, \overline{\psi}(\mathbf{p}', t)} \tag{32}$$

Remarque :

$\overline{\psi}(\mathbf{p}, t)$ étant la transformée de Fourier de $\psi(\mathbf{r}, t)$ [*cf.* formule (E-18) du Chapitre II], il aurait été possible de trouver l'équation (32) en prenant les transformées de Fourier des deux membres de l'équation (19).

Complément $\mathrm{E_{II}}$

Quelques propriétés générales de deux observables Q et P dont le commutateur est égal à $i\hbar$

En mécanique quantique, on rencontre souvent des opérateurs dont le commutateur vaut $i\hbar$. C'est le cas par exemple lorsque ces deux opérateurs correspondent à deux grandeurs classiques conjuguées q_i et p_i (coordonnée q_i dans un système d'axes orthonormés et impulsion conjuguée $p_i = \dfrac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}$) : en mécanique quantique, on associe à q_i et p_i des opérateurs Q_i et P_i qui satisfont la relation :

$$[Q_i, P_i] = i\hbar \tag{1}$$

Dans le § E du Chapitre II, nous avons déjà rencontré de tels opérateurs : X et P_x. Dans ce complément, nous allons prendre un point de vue plus général, et montrer qu'on peut établir toute une série de propriétés importantes relatives à deux observables P et Q dont le commutateur vaut $i\hbar$. Toutes ces propriétés seront des conséquences de la seule relation de commutation (1).

1. Opérateur $S(\lambda)$: définition, propriétés

Nous considérons deux observables P et Q satisfaisant la relation :

$$[Q, P] = i\hbar \tag{2}$$

et nous définissons l'opérateur $S(\lambda)$, dépendant du paramètre réel λ, par :

$$S(\lambda) = \mathrm{e}^{-i\lambda P/\hbar} \tag{3}$$

Cet opérateur est unitaire ; on peut en effet vérifier facilement les relations :

$$S^\dagger(\lambda) = S^{-1}(\lambda) = S(-\lambda) \tag{4}$$

Calculons le commutateur $[Q, S(\lambda)]$; nous pouvons appliquer la formule (51) du Complément B_{II}, puisque $[Q, P] = i\hbar$ commute avec Q et P :

$$[Q, S(\lambda)] = i\hbar\left(-\frac{i\lambda}{\hbar}\right) e^{-i\lambda P/\hbar} = \lambda\ S(\lambda) \tag{5}$$

Cette relation peut encore s'écrire :

$$Q\, S(\lambda) = S(\lambda)[Q + \lambda] \tag{6}$$

Notons également que :

$$S(\lambda)\, S(\mu) = S(\lambda + \mu) \tag{7}$$

2. Valeurs propres et vecteurs propres de Q

2-a. Spectre de Q

Supposons que Q ait un vecteur propre non nul $|q\rangle$, de valeur propre q :

$$Q|q\rangle = q|q\rangle \tag{8}$$

Appliquons l'égalité (6) au vecteur $|q\rangle$. Il vient :

$$\begin{aligned} Q\, S(\lambda)|q\rangle &= S(\lambda)(Q + \lambda)|q\rangle \\ &= S(\lambda)(q + \lambda)|q\rangle = (q + \lambda)S(\lambda)|q\rangle \end{aligned} \tag{9}$$

Cette égalité exprime que $S(\lambda)|q\rangle$ est un autre vecteur propre non nul de Q, de valeur propre $(q + \lambda)$; $S(\lambda)|q\rangle$ est non nul, car $S(\lambda)$ est unitaire. A partir d'un vecteur propre de Q, on peut donc par application de $S(\lambda)$ construire un autre vecteur propre de Q, de valeur propre réelle quelconque (λ peut en effet prendre n'importe quelle valeur réelle). Le spectre de Q est donc un spectre continu, composé de toutes les valeurs possibles sur l'axe réel [1].

2-b. Degré de dégénérescence

A partir de maintenant, nous supposerons pour simplifier que la valeur propre q de Q est non dégénérée (les résultats que nous démontrerons par la suite se généralisent au cas où q est dégénérée). Montrons que si q est non dégénérée, il en est de même pour toutes les autres valeurs propres de Q. Supposons par exemple que la valeur propre $q + \lambda$ soit dégénérée deux fois, et montrons qu'on aboutit à une contradiction ; il existerait alors deux vecteurs propres orthogonaux, $|q + \lambda, \alpha\rangle$ et $|q + \lambda, \beta\rangle$, correspondant à la valeur propre $q + \lambda$:

$$\langle q + \lambda, \beta | q + \lambda, \alpha\rangle = 0 \tag{10}$$

1. On voit que, dans un espace $\mathcal{E}$ de dimension finie N, il n'existe pas d'observables Q et P, dont le commutateur vaut $i\hbar$; en effet, le nombre des valeurs propres de Q ne pourrait alors être à la fois inférieur ou égal à N et infini.

Ce résultat peut d'ailleurs être démontré directement en prenant la trace de la relation (2) : $\mathrm{Tr}\{QP\} - \mathrm{Tr}\{PQ\} = \mathrm{Tr}\, i\hbar$. Lorsque N est fini, les traces du premier membre de cette égalité existent : ce sont des nombres finis et égaux [*cf.* Complément B_{II}, relation (7a)]. L'égalité devient : $0 = \mathrm{Tr}\{i\hbar\} = Ni\hbar$, ce qui est impossible.

Considérons les deux vecteurs $S(-\lambda)|q+\lambda,\alpha\rangle$ et $S(-\lambda)|q+\lambda,\beta\rangle$. Ce sont, d'après (9), deux vecteurs propres de Q, de valeur propre $q+\lambda-\lambda = q$. Ils ne sont pas colinéaires, puisqu'ils sont orthogonaux ; leur produit scalaire s'écrit en effet, en utilisant le fait que $S(\lambda)$ est unitaire :

$$\langle q+\lambda,\beta|S^\dagger(-\lambda)S(-\lambda)|q+\lambda,\alpha\rangle = \langle q+\lambda,\beta|q+\lambda,\alpha\rangle = 0 \tag{11}$$

On aboutit donc à la conclusion que q est dégénérée au moins deux fois, ce qui est contraire à l'hypothèse de départ ; par suite, les valeurs propres de Q doivent avoir le même degré de dégénérescence.

2-c. Vecteurs propres

Nous fixerons les phases relatives des différents vecteurs propres de Q par rapport au vecteur propre $|0\rangle$, de valeur propre 0, en posant :

$$|q\rangle = S(q)|0\rangle \tag{12}$$

En appliquant $S(\lambda)$ aux deux membres de (12) et en utilisant (7), on obtient :

$$S(\lambda)|q\rangle = S(\lambda)S(q)|0\rangle = S(\lambda+q)|0\rangle = |q+\lambda\rangle \tag{13}$$

L'expression adjointe de (13) s'écrit :

$$\langle q|S^\dagger(\lambda) = \langle q+\lambda| \tag{14}$$

soit encore, en utilisant (4), et en remplaçant λ par $-\lambda$:

$$\langle q|S(\lambda) = \langle q-\lambda| \tag{15}$$

3. Représentation $\{|\mathbf{q}\rangle\}$

Q étant une observable, l'ensemble de ses vecteurs propres $\{|q\rangle\}$ constitue une base de $\mathcal{E}$. Il est possible de caractériser chaque ket par sa “fonction d'onde en représentation $\{|q\rangle\}$”

$$\psi(q) = \langle q|\psi\rangle \tag{16}$$

3-a. Action de Q en représentation $\{|q\rangle\}$

Calculons la fonction d'onde associée, en représentation $\{|q\rangle\}$, au ket $Q|\psi\rangle$. Elle s'écrit :

$$\langle q|Q|\psi\rangle = q\langle q|\psi\rangle = q\psi(q) \tag{17}$$

[on a utilisé (8) et le fait que Q est hermitique]. L'action de Q en représentation $\{|q\rangle\}$ est donc simplement une multiplication par q.

3-b. Action de $S(\lambda)$ en représentation $\{|\boldsymbol{q}\rangle\}$; opérateur de translation

La fonction d'onde associée, en représentation $\{|q\rangle\}$, au ket $S(\lambda)|\psi\rangle$ s'écrit (formule (15)) :

$$\langle q|S(\lambda)|\psi\rangle = \langle q-\lambda|\psi\rangle = \psi(q-\lambda) \tag{18}$$

L'action de l'opérateur $S(\lambda)$ en représentation $\{|q\rangle\}$ est donc une translation [2] de la fonction d'onde d'une quantité λ parallèlement à l'axe des q. Pour cette raison, $S(\lambda)$ est appelé *opérateur de translation.*

3-c. Action de $\boldsymbol{P}$ en représentation $\{|\boldsymbol{q}\rangle\}$

Lorsque ε est une quantité infiniment petite, on a :

$$S(-\varepsilon) = \mathrm{e}^{i\varepsilon P/\hbar} = \mathbb{1} + i\frac{\varepsilon}{\hbar}P + O(\varepsilon^2) \tag{19}$$

Par suite :

$$\langle q|S(-\varepsilon)|\psi\rangle = \psi(q) + i\frac{\varepsilon}{\hbar}\langle q|P|\psi\rangle + O(\varepsilon^2) \tag{20}$$

D'autre part, l'égalité (18) donne :

$$\langle q|S(-\varepsilon)|\psi\rangle = \psi(q+\varepsilon) \tag{21}$$

La comparaison de (20) et (21) montre que :

$$\psi(q+\varepsilon) = \psi(q) + i\frac{\varepsilon}{\hbar}\langle q|P|\psi\rangle + O(\varepsilon^2) \tag{22}$$

Il s'ensuit que :

$$\begin{aligned}\langle q|P|\psi\rangle &= \frac{\hbar}{i}\mathrm{Lim}_{\varepsilon\to 0}\frac{\psi(q+\varepsilon)-\psi(q)}{\varepsilon} \\ &= \frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}\psi(q)\end{aligned} \tag{23}$$

L'action de P en représentation $\{|q\rangle\}$ est donc celle de $\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}$. Nous généralisons ainsi l'égalité (E-26) du Chapitre II.

4. Représentation $\{|\boldsymbol{p}\rangle\}$. Symétrie entre les observables $\boldsymbol{P}$ et $\boldsymbol{Q}$

La relation (23) nous permet d'obtenir aisément la fonction d'onde $v_p(q)$ associée, en représentation $\{|q\rangle\}$, au vecteur propre $|p\rangle$ de P de valeur propre p :

$$v_p(q) = \langle q|p\rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}pq} \tag{24}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$|p\rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}q\,\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}pq}|q\rangle \tag{25}$$

2. La fonction $f(x-a)$ est la fonction qui, au point $x = x_0 + a$, prend la valeur $f(x_0)$; c'est donc la fonction obtenue à partir de $f(x)$ par une translation de $+a$.

On peut définir un ket $|\psi\rangle$ par sa "fonction d'onde en représentation $\{|p\rangle\}$"

$$\overline{\psi}(p) = \langle p|\psi\rangle \tag{26}$$

En utilisant la relation adjointe de (25), nous obtnons :

$$\overline{\psi}(p) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}q\, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}pq} \psi(q) \tag{27}$$

$\overline{\psi}(p)$ est donc la transformée de Fourier de $\psi(q)$.

L'action de l'opérateur P dans la représentation $\{|p\rangle\}$ correspond à la multiplication par p ; celle de l'opérateur Q correspond, comme on peut facilement le montrer en utilisant (27), à l'opération $i\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}$.

Nous obtenons donc des résultats symétriques en représentations $\{|q\rangle\}$ et $\{|p\rangle\}$. Cela n'est pas étonnant : dans les hypothèses que nous avons faites, il est possible d'échanger les opérateurs P et Q, à condition simplement de changer le signe du commutateur de (2). Nous aurions donc pu, au lieu d'introduire l'opératem $S(\lambda)$, considérer $T(\lambda')$ défini par :

$$T(\lambda') = \mathrm{e}^{i\lambda' Q/\hbar} \tag{28}$$

et effectuer les mêmes raisonnements, en remplaçant partout P par Q, et i par $-i$.

Références :

Messiah (1.17), Vol. 1, § VIII-6 ; Dirac (1.13), § 25 ; Merzbacher (1.16), Chap. 14, § 7.

Complément F_{II}

Opérateur parité

1. Etude de l'opérateur parité

1-a. Définition

Considérons un système physique dont l'espace des états est $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$; l'opérateur parité Π est défini par son action sur les vecteurs de base $|\mathbf{r}\rangle$ de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ [1] :

$$\Pi|\mathbf{r}\rangle = |-\mathbf{r}\rangle \tag{1}$$

Les éléments de matrice de Π sont donc, en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$:

$$\langle\mathbf{r}|\Pi|\mathbf{r}'\rangle = \langle\mathbf{r}|-\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r}+\mathbf{r}') \tag{2}$$

Choisissons un vecteur $|\psi\rangle$ quelconque de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$:

$$|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3r\, \psi(\mathbf{r})|\mathbf{r}\rangle \tag{3}$$

Si l'on effectue le changement de variable $\mathbf{r}' = -\mathbf{r}$, $|\psi\rangle$ peut encore s'écrire :

$$|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3r'\, \psi(-\mathbf{r}')|-\mathbf{r}'\rangle \tag{4}$$

Calculons alors $\Pi|\psi\rangle$; nous obtenons :

$$\Pi|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3r'\, \psi(-\mathbf{r}')|\mathbf{r}'\rangle \tag{5}$$

1. Il faut prendre garde à ne pas confondre $|-\mathbf{r}_0\rangle$ et $-|\mathbf{r}_0\rangle$: le premier est un vecteur propre de $\mathbf{R}$, de valeur propre $-\mathbf{r}_0$, et de fonction d'onde $\xi_{-\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}+\mathbf{r}_0)$; le second est un vecteur propre de $\mathbf{R}$ de valeur propre $\mathbf{r}_0$, et de fonction d'onde $-\xi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$.

La comparaison de (3) et (5) nous montre que l'action de Π en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ consiste à changer $\mathbf{r}$ en $-\mathbf{r}$:

$$\langle\mathbf{r}|\Pi|\psi\rangle = \psi(-\mathbf{r}) \tag{6}$$

Considérons alors un système physique $\mathscr{S}$ dont le vecteur d'état est $|\psi\rangle$; $\Pi|\psi\rangle$ décrit le système physique obtenu à partir de $\mathscr{S}$ par une symétrie par rapport à l'origine des axes.

1-b. Propriétés simples de Π

L'opérateur Π^2 est l'opérateur identité ; en effet, d'après (1), on a :

$$\Pi^2|\mathbf{r}\rangle = \Pi(\Pi|\mathbf{r}\rangle) = \Pi|-\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}\rangle \tag{7}$$

c'est-à-dire, puisque les kets $|\mathbf{r}\rangle$ forment une base de $\mathscr{E}_\mathbf{r}$:

$$\Pi^2 = \mathbb{1} \tag{8a}$$

ou encore :

$$\Pi = \Pi^{-1} \tag{8b}$$

Par récurrence, on montre aisément que l'opérateur Π^n est

$$\begin{cases} - \text{ égal à } \mathbb{1} \text{ lorsque } n \text{ est pair} \\ - \text{ égal à } \Pi \text{ lorsque } n \text{ est impair} \end{cases}$$

On peut réécrire (6) sous la forme :

$$\langle\mathbf{r}|\Pi|\psi\rangle = \langle-\mathbf{r}|\psi\rangle \tag{9}$$

Cette égalité étant valable quel que soit $|\psi\rangle$, on en déduit :

$$\langle\mathbf{r}|\Pi = \langle-\mathbf{r}| \tag{10}$$

D'autre part, l'expression conjuguée hermitique de (1) s'écrit :

$$\langle\mathbf{r}|\Pi^\dagger = \langle-\mathbf{r}| \tag{11}$$

Comme les kets $|\mathbf{r}\rangle$ forment une base, il découle de (10) et (11) que Π est hermitique :

$$\Pi^\dagger = \Pi \tag{12}$$

En combinant cette égalité avec (8b), on obtient :

$$\Pi^{-1} = \Pi^\dagger \tag{13}$$

Π est donc également unitaire.

1-c. Sous-espaces propres de Π

Soit $|\varphi_\pi\rangle$ un vecteur propre de Π, de valeur propre p_π ; en appliquant (8a), nous obtenons :

$$|\varphi_\pi\rangle = \Pi^2|\varphi_\pi\rangle = p_\pi^2|\varphi_\pi\rangle \tag{14}$$

Nous avons donc $p_\pi^2 = 1$: les valeurs propres de Π ne peuvent être que 1 et -1. Comme l'espace $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ est de dimension infinie, on voit immédiatement que ces valeurs propres sont dégénérées. Un vecteur propre de Π de valeur propre + 1 sera dit pair ; un vecteur propre de valeur propre -1, impair.

Considérons les deux opérateurs P_+ et P_- définis par :

$$\begin{aligned} P_+ &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} + \Pi) \\ P_- &= \frac{1}{2}(\mathbb{1} - \Pi) \end{aligned} \tag{15}$$

Ces opérateurs sont hermitiques ; en utilisant (8a), on montre facilement les égalités :

$$\begin{aligned} P_+^2 &= P_+ \\ P_-^2 &= P_- \end{aligned} \tag{16}$$

P_+ et P_- sont donc les projecteurs sur deux sous-espaces de $\mathcal{E}_\mathbf{r}$, que nous appellerons $\mathcal{E}_+$ et $\mathcal{E}_-$. Calculons les produits P_+P_- et P_-P_+ ; nous obtenons :

$$\begin{aligned} P_+P_- &= \frac{1}{4}(\mathbb{1} + \Pi - \Pi - \Pi^2) = 0 \\ P_-P_+ &= \frac{1}{4}(\mathbb{1} - \Pi + \Pi - \Pi^2) = 0 \end{aligned} \tag{17}$$

Les deux sous-espaces $\mathcal{E}_+$ et $\mathcal{E}_-$ sont donc orthogonaux. Montrons qu'ils sont également supplémentaires ; en effet, on voit immédiatement sur la définition (15) que :

$$P_+ + P_- = \mathbb{1} \tag{18}$$

Quel que soit $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$, on a donc :

$$|\psi\rangle = (P_+ + P_-)|\psi\rangle = |\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle \tag{19}$$

avec :

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= P_+|\psi\rangle \\ |\psi_-\rangle &= P_-|\psi\rangle \end{aligned} \tag{20}$$

Calculons les produits ΠP_+ et ΠP_- ; nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Pi P_+ &= \frac{1}{2}\Pi(\mathbb{1} + \Pi) = \frac{1}{2}(\Pi + \mathbb{1}) = P_+ \\ \Pi P_- &= \frac{1}{2}\Pi(\mathbb{1} - \Pi) = \frac{1}{2}(\Pi - \mathbb{1}) = -P_- \end{aligned} \tag{21}$$

Ces égalités permettent de montrer que les vecteurs $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ introduits en (20) sont respectivement pair et impair ; en effet :

$$\Pi|\psi_+\rangle = \Pi P_+|\psi\rangle = P_+|\psi\rangle = |\psi_+\rangle$$
$$\Pi|\psi_-\rangle = -\Pi P_-|\psi\rangle = P_-|\psi\rangle = -|\psi_-\rangle \tag{22}$$

Les espaces $\mathcal{E}_+$ et $\mathcal{E}_-$ sont donc les sous-espaces propres de Π, de valeurs propres respectives $+\,1$ et -1. En représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, les égalités (22) s'écrivent :

$$\langle\mathbf{r}|\psi_+\rangle = \psi_+(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\Pi|\psi_+\rangle = \psi_+(-\mathbf{r})$$
$$\langle\mathbf{r}|\psi_-\rangle = \psi_-(\mathbf{r}) = -\langle\mathbf{r}|\Pi|\psi_-\rangle = -\psi_-(-\mathbf{r}) \tag{23}$$

Les fonctions d'onde $\psi_+(\mathbf{r})$ et $\psi_-(\mathbf{r})$ sont respectivement paire et impaire.

La relation (19) exprime donc qu'un ket $|\psi\rangle$ quelconque de $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ peut être décomposé en une somme de deux vecteurs propres de Π, $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$, appartenant respectivement aux sous-espaces pair $\mathcal{E}_+$ et impair $\mathcal{E}_-$. Donc, Π est une observable.

2. Opérateurs pairs et impairs

2-a. Définitions

Dans le § 2 du Complément C_{II}, nous avons défini la notion de transformation unitaire sur les opérateurs. Dans le cas de Π [qui est bien unitaire ; voir (13)], l'opérateur transformé d'un opérateur B quelconque s'écrit :

$$\tilde{B} = \Pi B \Pi \tag{24}$$

et vérifie la relation [*cf.* équation (27) du Complément C_{II}] :

$$\langle\mathbf{r}|\tilde{B}|\mathbf{r}'\rangle = \langle-\mathbf{r}|B|-\mathbf{r}'\rangle \tag{25}$$

L'opérateur $\tilde{B}$ est dit transformé de B par parité.

En particulier, si : $\tilde{B} = +B$ on dit que l'opérateur B est pair
si : $\tilde{B} = -B$ on dit que l'opérateur B est impair.

Un opérateur B_+ pair sera donc tel que :

$$B_+ = \Pi B_+ \Pi \tag{26}$$

soit encore, en multipliant cette égalité à gauche par Π et en utilisant (8a) :

$$\Pi B_+ = B_+ \Pi \tag{27}$$

$$[\Pi, B_+] = 0 \tag{28}$$

Un opérateur pair est donc un opérateur qui commute avec Π. On verrait de même qu'un opérateur impair B_- est un opérateur qui anticommute avec Π :

$$\Pi B_- = B_- \Pi = 0 \tag{29}$$

2-b. Règles de sélection

Soit B_+ un opérateur pair ; calculons l'élément de matrice $\langle\varphi|B_+|\psi\rangle$; par hypothèse, nous avons :

$$\langle\varphi|B_+|\psi\rangle = \langle\varphi|\Pi B_+ \Pi|\psi\rangle = \langle\varphi'|B_+|\psi'\rangle \tag{30}$$

avec :

$$\begin{aligned} |\varphi'\rangle &= \Pi|\varphi\rangle \\ |\psi'\rangle &= \Pi|\psi\rangle \end{aligned} \tag{31}$$

Si l'un des deux kets $|\varphi\rangle$, $|\psi\rangle$ est pair, et l'autre impair ($|\varphi'\rangle = \pm|\varphi\rangle$, $|\psi'\rangle = \mp|\psi\rangle$), la relation (30) donne :

$$\langle\varphi|B_+|\psi\rangle = -\langle\varphi|B_+|\psi\rangle = 0 \tag{32}$$

D'où la règle : les éléments de matrice d'un opérateur pair sont nuls entre vecteurs de parité opposée.

Si maintenant B_- est impair, la relation (30) devient :

$$\langle\varphi|B_-|\psi\rangle = -\langle\varphi'|B_-|\psi'\rangle \tag{33}$$

qui est nul lorsque $|\varphi\rangle$ et $|\psi\rangle$ sont tous deux soit pairs, soit impairs. D'où la règle : les éléments de matrice d'un opérateur impair sont nuls entre vecteurs de même parité. En particulier, l'élément de matrice diagonal $\langle\psi|B_-|\psi\rangle$ (valeur moyenne de B_- dans l'état $|\psi\rangle$; *cf.* Chapitre III, § C-4) est nul si $|\psi\rangle$ a une parité déterminée.

2-c. Exemples

α. Opérateurs X, Y, Z

Nous avons dans ce cas :

$$\begin{aligned} \Pi X|\mathbf{r}\rangle &= \Pi X|x,y,z\rangle = x\Pi|x,y,z\rangle \\ &= x|-x,-y,-z\rangle = x|-\mathbf{r}\rangle \end{aligned} \tag{34}$$

et :

$$\begin{aligned} \Pi X|\mathbf{r}\rangle &= X|-\mathbf{r}\rangle = X|-x,-y,-z\rangle \\ &= -x|-x,-y,-z\rangle = -x|-\mathbf{r}\rangle \end{aligned} \tag{35}$$

En faisant la somme de ces égalités, nous obtenons :

$$(\Pi X + X\Pi)|\mathbf{r}\rangle = 0 \tag{36}$$

soit, puisque les vecteurs $|\mathbf{r}\rangle$ forment une base :

$$\Pi X + X\Pi = 0 \tag{37}$$

X est donc impair.

Les démonstrations sont les mêmes pour Y et Z ; $\mathbf{R}$ est donc un opérateur impair.

β. *Opérateurs P_x, P_y, P_z*

Calculons le ket $\Pi|\mathbf{p}\rangle$; nous obtenons :

$$\begin{aligned}\Pi|\mathbf{p}\rangle &= (2\pi\hbar)^{-3/2}\int \mathrm{d}^3r\, \mathrm{e}^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\Pi|\mathbf{r}\rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2}\int \mathrm{d}^3r\, \mathrm{e}^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}|-\mathbf{r}\rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2}\int \mathrm{d}^3r'\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'/\hbar}|\mathbf{r}'\rangle \\ &= |-\mathbf{p}\rangle \end{aligned} \tag{38}$$

Nous avons alors, par un raisonnement analogue à celui qui a été fait en α :

$$\begin{aligned}\Pi P_x|\mathbf{p}\rangle &= p_x|-\mathbf{p}\rangle \\ P_x\Pi|\mathbf{p}\rangle| &= -p_x|-\mathbf{p}\rangle\end{aligned} \tag{39}$$

et :

$$\Pi P_x + P_x\Pi = 0 \tag{40}$$

L'opérateur **P** est donc impair.

γ. *Opérateur parité*

Π commute évidemment avec lui-même ; c'est donc un opérateur pair.

2-d. Fonctions d'opérateurs

Soit B_+ un opérateur pair. En utilisant la relation (8a), on obtient :

$$\Pi B_+^n\Pi = \underbrace{(\Pi B_+\Pi)(\Pi B_+\Pi)\dots(\Pi B_+\Pi) = B_+^n}_{n \text{ facteurs}} \tag{41}$$

Une puissance quelconque d'un opérateur pair est donc un opérateur pair. De manière plus générale, un opérateur $F(B_+)$ est pair.

Soit B_- un opérateur impair ; calculons l'opérateur $\Pi B_-^n\Pi$:

$$\Pi B_-^n\Pi = \underbrace{(\Pi B_-\Pi)(\Pi B_-\Pi)\dots(\Pi B_-\Pi) = (-1)^n(B_-)^n}_{n \text{ facteurs}} \tag{42}$$

La puissance $n$ème d'un opérateur impair est paire si n est pair, impaire si n est impair. Considérons un opérateur $F(B_-)$; cet opérateur est donc pair si la fonction $F(z)$ correspondante est paire, impair si elle est impaire. Dans le cas général, $F(B_-)$ n'a pas de parité définie.

3. Etats propres d'une observable B_+ paire

Considérons une observable quelconque B_+ paire, et un vecteur propre $|\varphi_b\rangle$ de B_+, de valeur propre b. B_+, étant paire, commute avec Π ; en appliquant les théorèmes du § D-3-a du Chapitre II, nous obtenons les résultats suivants :

α. Si b est une valeur propre non dégénérée, $|\varphi_b\rangle$ est nécessairement vecteur propre de Π ; c'est donc un vecteur soit pair, soit impair. La valeur moyenne $\langle\varphi_b|B_-|\varphi_b\rangle$ de toute observable impaire B_-, telle que $\mathbf{R}$, $\mathbf{P}$, etc. , est alors nulle.

β. Si b est une valeur propre dégénérée correspondant au sous-espace propre $\mathcal{E}_b$, les vecteurs de $\mathcal{E}_b$ n'ont pas nécessairement tous une parité définie : il peut se faire que $\Pi|\varphi_b\rangle$ soit un vecteur non colinéaire à $|\varphi_b\rangle$; toutefois, c'est alors un vecteur de même valeur propre b. Il est de plus possible de trouver dans chaque sous-espace $\mathcal{E}_b$ une base de vecteurs propres communs à Π et à B_+.

4. Application à un cas particulier important

Nous aurons très souvent dans la suite à chercher les états propres d'un opérateur hamiltonien H, agissant dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, de la forme :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \tag{43}$$

L'opérateur $\mathbf{P}$ étant impair, l'opérateur $\mathbf{P}^2$ est pair ; lorsque de plus la fonction $V(\mathbf{r})$ est paire $[V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})]$, l'opérateur H est pair. D'après ce que nous venons de voir, il est alors possible de chercher les états propres de H parmi les états pairs ou impairs, ce qui simplifie souvent considérablement les calculs.

Nous avons déjà rencontré un certain nombre de cas où l'hamiltonien H est pair : puits carré, puits infini (*cf.* Complément H_I) ; nous en étudierons d'autres : oscillateur harmonique, atome d'hydrogène, etc. On peut aisément vérifier sur tous ces cas particuliers les propriétés que nous avons démontrées.

Remarque :

Si H est pair, et si l'on a trouvé un de ses états propres $|\varphi_h\rangle$ qui n'ait pas de parité définie ($\Pi|\varphi_h\rangle$ non colinéaire à $|\varphi_h\rangle$), on peut affirmer que la valeur propre correspondante est dégénérée : en effet, comme Π commute avec H, $\Pi|\varphi_h\rangle$ est vecteur propre de H avec la même valeur propre que $|\varphi_h\rangle$.

Références et conseils de lecture :

Schiff (1.18), § 29 ; Roman (2.3), § 5-3d ; Feynman I (6.3), Chap. 2 ; Sakurai (2.7), Chap. 3 ; articles de Morrison (2.28), Feinberg and Goldhaber (2.29), Wigner (2.30).

Complément G_{II}

Application des propriétés du produit tensoriel ; puits infini à deux dimensions

Dans le Complément H_I (§ 2-c), nous avons déjà étudié, dans un problème à une dimension, les états stationnaires d'une particule placée dans un puits de potentiel infini. L'utilisation de la notion de produit tensoriel (*cf.* Chap. II, § F) va nous permettre de généraliser cette étude au cas d'un puits infini à deux dimensions (l'introduction d'une troisième dimension n'ajouterait aucune difficulté de principe supplémentaire).

1. Définition ; états propres

Nous considérons donc une particule de masse m assujettie à rester dans un plan xOy, à l'intérieur d'une "boîte carrée" de côté a : son énergie potentielle $V(x, y)$ devient infinie dès que l'une de ses coordonnées x ou y sort de l'intervalle $[0, a]$:

$$V(x, y) = V_\infty(x) + V_\infty(y) \tag{1}$$

avec :

$$\begin{aligned} V_\infty(u) &= 0 \qquad \text{si} \quad 0 \leq u \leq a \\ &= +\infty \qquad \text{si} \quad u < 0 \quad \text{ou} \quad u > a \end{aligned} \tag{2}$$

L'hamiltonien de la particule quantique est alors (Chap. III, § B-5) :

$$H = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2) + V_\infty(X) + V_\infty(Y) \tag{3}$$

ce qui peut s'écrire :

$$H = H_x + H_y \tag{4}$$

avec :

$$\begin{aligned} H_x &= \frac{1}{2m}P_x^2 + V_\infty(X) \\ H_y &= \frac{1}{2m}P_y^2 + V_\infty(Y) \end{aligned} \tag{5}$$

Nous nous trouvons donc dans le cas particulier important signalé au Chapitre II (§ F-4-a-β), et nous pouvons chercher les états propres de H sous la forme :

$$|\Phi\rangle = |\varphi\rangle_x \, |\varphi\rangle_y \tag{6}$$

avec :

$$\begin{aligned} H_x|\varphi\rangle_x &= E_x|\varphi\rangle_x \quad ; \quad |\varphi\rangle_x \in \mathcal{E}_x \\ H_y|\varphi\rangle_y &= E_y|\varphi\rangle_y \quad ; \quad |\varphi\rangle_y \in \mathcal{E}_y \end{aligned} \tag{7}$$

On aura alors :

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$$

avec :

$$E = E_x + E_y \tag{8}$$

A partir d'un problème à deux dimensions, nous sommes donc ramenés à un problème à une dimension ; ce dernier a d'ailleurs été résolu plus haut (*cf.* Complément H_I). En appliquant les résultats de ce complément, et les formules (7) et (8), nous voyons donc que :

– les valeurs propres de H sont de la forme :

$$E_{n,p} = \frac{1}{2ma^2}(n^2 + p^2)\pi^2\hbar^2 \tag{9}$$

où n et p sont des nombres entiers positifs.

– à ces énergies correspondent des états propres $|\Phi_{n,\,p}\rangle$ qui peuvent être écrits sous forme de produits tensoriels :

$$|\Phi_{n,\,p}\rangle = |\varphi_n\rangle_x \, |\varphi_p\rangle_y \tag{10}$$

dont la fonction d'onde normée est :

$$\begin{aligned} \Phi_{n,\,p}(x, y) &= \varphi_n(x)\, \varphi_p(y) \\ &= \frac{2}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{p\pi y}{a} \end{aligned} \tag{11}$$

On peut aisément vérifier que ces fonctions d'onde s'annulent sur les bords de la "boîte carrée" (x ou $y = 0$ ou a), où l'énergie potentielle devient infinie.

2. Etude des niveaux d'énergie

2-a. Niveau fondamental

n et p sont des entiers strictement positifs [1]. Le niveau fondamental est donc obtenu lorsque $n = 1$, $p = 1$. Son énergie est :

$$E_{1,\,1} = \frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2} \tag{12}$$

Cette valeur n'est atteinte que pour $n = p = 1$; le niveau fondamental n'est donc pas dégénéré.

1. Les valeurs $n = 0$ ou $p = 0$, qui donnent des fonctions d'onde nulles (donc impossibles à normer) sont exclues.

2-b. Premiers niveaux excités

Le premier niveau excité est obtenu soit pour $n = 1$ et $p = 2$, soit pour $n = 2$ et $p = 1$:

$$E_{1,\,2} = E_{2,\,1} = \frac{5}{2}\frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2} \tag{13}$$

Ce niveau est deux fois dégénéré, puisque $|\Phi_{1,\,2}\rangle$ et $|\Phi_{2,\,1}\rangle$ sont indépendants.

Le second niveau excité correspond à $n = p = 2$; il n'est pas dégénéré, et son énergie est :

$$E_{2,\,2} = 4\frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2} \tag{14}$$

Le troisième niveau correspond à $n = 1$, $p = 3$ et $n = 3$, $p = 1$, etc ...

2-c. Dégénérescences systématiques et accidentelles

De manière générale, on constate que tous les niveaux pour lesquels $n \neq p$ sont dégénérés, puisque :

$$E_{n,\,p} = E_{p,\,n} \tag{15}$$

Cette dégénérescence est liée à une symétrie du problème. En effet, le puits carré étudié est symétrique par rapport à la première bissectrice du plan xOy. Cela se traduit par le fait que l'hamiltonien H est invariant dans l'échange :

$$\begin{aligned} X &\leftrightarrow Y \\ P_x &\leftrightarrow P_y \end{aligned} \tag{16}$$

(On pourrait définir, dans l'espace des états, un opérateur correspondant à la symétrie par rapport à la première bissectrice ; on montrerait alors que, dans le cas présent, cet opérateur commute avec H.) Si l'on connaît un état propre de H dont la fonction d'onde est $\Phi(x, y)$, l'état correspondant à $\Phi'(x, y) = \Phi(y, x)$ est aussi état propre de H avec la même valeur propre. Par conséquent, si la fonction $\Phi(x, y)$ n'est pas symétrique en x et y, la valeur propre associée est forcément dégénérée. C'est là l'origine de la dégénérescence (15) : pour $n \neq p$, $\Phi_{n,\,p}(x, y)$ n'est pas symétrique en x et y [formule (11)]. Cette interprétation est confirmée par le fait que, si l'on détruit la symétrie en prenant un puits dont les largeurs suivant Ox et Oy soient différentes (a et b respectivement), la dégénérescence correspondante disparaît ; en effet, la formule (9) devient :

$$E_{n,\,p} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{p^2}{b^2}\right), \tag{17}$$

ce qui entraîne :

$$E_{p,\,n} \neq E_{n,\,p} \tag{18}$$

De telles dégénérescences, dont l'origine réside dans une symétrie du problème, sont appelées *dégénérescences systématiques.*

Remarque :

Les autres éléments de symétrie du puits carré à deux dimensions n'entraînent pas de dégénérescences systématiques parce que les états propres de H sont tous invariants dans ces autres symétries. Par exemple, pour n et p quelconques, $\Phi_{n,\,p}(x, y)$ est simplement multipliée par un facteur de phase si l'on remplace x par $(a - x)$ et y par $(a - y)$ (symétrie par rapport au centre du puits).

Il peut également se produire des dégénérescences qui ne sont pas directement liées à la symétrie du problème, et que l'on appelle *dégénérescences accidentelles.* Par exemple, dans le cas que nous avons étudié, il se trouve que $E_{5,\,5} = E_{7,\,1}$, ou encore $E_{7,\,4} = E_{8,\,1}$.

Complément H_{II}

Exercices

Notations de Dirac. Commutateurs. Vecteurs et valeurs propres

1. On appelle $|\varphi_n\rangle$ les états propres d'un opérateur hermitique H (H est par exemple l'hamiltonien d'un système physique quelconque). On suppose que les états $|\varphi_n\rangle$ forment une base orthonormée discrète. L'opérateur $U(m,\, n)$ est défini par :

$$U(m,\, n) = |\varphi_m\rangle\,\langle\varphi_n|$$

a. Calculer l'adjoint $U^\dagger(m,\, n)$ de $U(m,\, n)$.

b. Calculer le commutateur $[H,\, U(m,\, n)]$.

c. Démontrer la relation :

$$U(m,\, n)U^\dagger(p,\, q) = \delta_{nq}U(m,\, p)$$

d. Calculer Tr $\{U(m,\, n)\}$, trace de l'opérateur $U(m,\, n)$.

e. Soit A un opérateur, d'éléments de matrice $A_{mn} = \langle\varphi_m|A|\varphi_n\rangle$. Démontrer la relation :

$$A = \sum_{m,\, n} A_{mn}\, U(m,\, n)$$

f. Montrer que $A_{pq} = \text{Tr}\{AU^\dagger(p,\, q)\}$.

2. Dans un espace vectoriel à deux dimensions, on considère l'opérateur dont la matrice, dans une base orthonormée $\{|1\rangle,\, |2\rangle\}$, s'écrit :

$$\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

a. σ_y est-il hermitique ? Calculer ses valeurs propres et ses vecteurs propres (on donnera leur développement normalisé sur la base $\{|1\rangle,\, |2\rangle\}$).

b. Calculer les matrices représentant les projecteurs sur ces vecteurs propres. Vérifier alors que ceux-ci satisfont à des relations d'orthogonalité et de fermeture.

c. Mêmes questions pour les matrices :

$$M = \begin{pmatrix} 2 & i\sqrt{2} \\ -i\sqrt{2} & 3 \end{pmatrix}$$

et, dans un espace à trois dimensions

$$L_y = \frac{\hbar}{2i}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

3. L'espace des états d'un certain système physique est à trois dimensions ; soit $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$ une base orthonormée de cet espace. On définit les kets $|\psi_0\rangle$ et $|\psi_1\rangle$ par :

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|u_1\rangle + \frac{i}{2}|u_2\rangle + \frac{1}{2}|u_3\rangle$$

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|u_1\rangle + \frac{i}{\sqrt{3}}|u_3\rangle$$

a. Ces kets sont-ils normés ?

b. Calculer les matrices ρ_0 et ρ_1 représentant, dans la base $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$, les opérateurs projecteurs sur l'état $|\psi_0\rangle$ et sur l'état $|\psi_1\rangle$. Vérifier que ces matrices sont hermitiques.

4. Soit K l'opérateur défini par $K = |\varphi\rangle\langle\psi|$, où $|\varphi\rangle$ et $|\psi\rangle$ sont deux vecteurs de l'espace des états.

a. A quelle condition K est-il hermitique ?

b. Calculer K^2. A quelle condition K est-il un projecteur ?

c. Montrer que K peut toujours s'écrire sous la forme $K = \lambda P_1 P_2$, où λ est une constante que l'on calculera, et où P_1 et P_2 sont des projecteurs.

5. Soit P_1 le projecteur orthogonal sur le sous-espace $\mathcal{E}_1$, P_2 le projecteur orthogonal sur le sous-espace $\mathcal{E}_2$. Montrer que, pour que le produit P_1P_2 soit encore un projecteur orthogonal, il faut et il suffit que P_1 et P_2 commutent ; dans ce cas, quel est le sous-espace sur lequel projette P_1P_2 ?

6. La matrice σ_x est définie par :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Démontrer la relation :

$$\mathrm{e}^{i\alpha\sigma_x} = I\cos\alpha + i\sigma_x \sin\alpha$$

où I est la matrice unité 2×2.

7. Établir, pour la matrice σ_y donnée dans l'exercice 2, une relation analogue à celle démontrée pour σ_x dans l'exercice précédent. Généraliser pour toute matrice de la forme :

$$\sigma_u = \lambda\sigma_x + \mu\sigma_y$$

avec :

$$\lambda^2 + \mu^2 = 1$$

Calculer les matrices représentant $\mathrm{e}^{2i\sigma_x}$, $(\mathrm{e}^{i\sigma_x})^2$ et $\mathrm{e}^{i(\sigma_x+\sigma_y)}$. Conclusion : $\mathrm{e}^{2i\sigma_x}$ est-il égal à $(\mathrm{e}^{i\sigma_x})^2$? $\mathrm{e}^{i(\sigma_x+\sigma_y)}$ à $\mathrm{e}^{i\sigma_x}\,\mathrm{e}^{i\sigma_y}$?

8. On considère, dans un problème à une dimension, l'hamiltonien H d'une particule défini par :

$$H = \frac{1}{2m}P^2 + V(X)$$

où X et P sont les opérateurs définis au § E du Chapitre II et qui vérifient la relation : $[X, P] = i\hbar$. Les vecteurs propres de H sont désignés par $|\varphi_n\rangle$: $H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$, où n est un indice discret.

a. Montrer que :

$$\langle\varphi_n|P|\varphi_{n'}\rangle = \alpha\langle\varphi_n|X|\varphi_{n'}\rangle$$

où α est un coefficient qui ne dépend de E_n et $E_{n'}$, que par l'intermédiaire de leur différence ; calculer α (il est conseillé de considérer pour la démonstration le commutateur $[X, H]$).

b. En déduire, en utilisant la relation de fermeture, l'égalité :

$$\sum_{n'}(E_n - E_{n'})^2|\langle\varphi_n|X|\varphi_{n'}\rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{m^2}\langle\varphi_n|P^2|\varphi_n\rangle$$

9. Soit H l'opérateur hamiltonien d'un système physique. On désigne par $|\varphi_n\rangle$ les vecteurs propres de H, de valeurs propres E_n :

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

a. A étant un opérateur quelconque, démontrer la relation

$$\langle\varphi_n|[A, H]|\varphi_n\rangle = 0$$

b. On considère un problème à une dimension, où le système physique est une particule de masse m et d'énergie potentielle $V(X)$; dans ce cas, H s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m}P^2 + V(X)$$

α. Calculer en fonction de *P, X, V(X)* les commutateurs : $[H, P]$, $[H, X]$ et $[H, XP]$.

β. Montrer que l'élément de matrice $\langle\varphi_n|P|\varphi_n\rangle$ (que nous interpréterons au Chapitre III comme la valeur moyenne de l'impulsion dans l'état $|\varphi_n\rangle$) est nul.

γ. Etablir une relation entre $E_c = \langle\varphi_n|\frac{P^2}{2m}|\varphi_n\rangle$ (valeur moyenne de l'énergie cinétique dans l'état $|\varphi_n\rangle$) et $\langle\varphi_n|X\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}X}|\varphi_n\rangle$. La valeur moyenne de l'énergie potentielle dans l'état $|\varphi_n\rangle$ étant $\langle\varphi_n|V(x)|\varphi_n\rangle$, comment est-elle reliée à la valeur moyenne de l'énergie cinétique lorsque :

$$V(X) = V_0\,X^k$$

$(k = 2, 4, 6\ldots;\ V_0 > 0)$?

10. En utilisant la relation $\langle x|p\rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2}\mathrm{e}^{ipx/\hbar}$, calculer, en fonction de $\psi(x)$, les expressions $\langle x|XP|\psi\rangle$ et $\langle x|PX|\psi\rangle$. Peut-on retrouver directement ces résultats en utilisant le fait qu'en représentation X, P agit comme $\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$?

Ensembles d'observables qui commutent. E.C.O.C.

11. On considère un système physique dont l'espace des états, qui est à trois dimensions, est rapporté à la base orthonormée formée par les trois kets $|u_1\rangle$, $|u_2\rangle$, $|u_3\rangle$. Dans la base de ces trois vecteurs, pris dans cet ordre, les deux opérateurs H et B sont définis par :

$$H = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad B = b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

où ω_0 et b sont des constantes réelles.

a. H et B sont-ils hermitiques ?

b. Montrer que H et B commutent. Donner une base de vecteurs propres communs à H et B.

c. Parmi les ensembles d'opérateurs : $\{H\}$, $\{B\}$, $\{H, B\}$, $\{H^2, B\}$, lesquels forment un E.C.O.C. ?

12. L'espace des états étant le même que celui introduit dans l'exercice précédent, on considère deux opérateurs L_z et S définis par :

$$L_z|u_1\rangle = |u_1\rangle \qquad L_z|u_2\rangle = 0 \qquad L_z|u_3\rangle = -|u_3\rangle$$
$$S|u_1\rangle = |u_3\rangle \qquad S|u_2\rangle = |u_2\rangle \qquad S|u_3\rangle = |u_1\rangle$$

a. Ecrire les matrices représentant, dans la base $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$, les opérateurs L_z, L_z^2, S, S^2. Ces opérateurs sont-ils des observables ?

b. Donner la forme de la matrice la plus générale représentant un opérateur qui commute avec L_z. Mêmes questions pour L_z^2, puis pour S^2.

c. L_z^2 et S forment-ils un E.C.O.C. ? Donner une base de vecteurs propres communs.

Corrigé de l'exercice 11

a. H et B sont hermitiques car les matrices qui leur correspondent sont symétriques et réelles.

b. $|u_1\rangle$ est un vecteur propre commun à H et B ; on a donc évidemment $HB|u_1\rangle = BH|u_1\rangle$. Nous voyons alors que, pour que H et B commutent, il suffit que les restrictions de ces opérateurs au sous-espace $\mathcal{E}_2$, engendré par $|u_2\rangle$ et $|u_3\rangle$, commutent. Or, dans ce sous-espace, la matrice représentant H est égale à $-\hbar\omega_0 I$ (où I est la matrice unité 2×2), qui commute avec toutes les matrices 2×2. H et B commutent donc (on pourrait bien sûr

obtenir ce résultat en calculant directement les matrices HB et BH et en vérifiant qu'elles sont égales). La restriction de B à $\mathcal{E}_2$ à s'écrit :

$$P_{\mathcal{E}_2} B P_{\mathcal{E}_2} = b \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Les vecteurs propres normés de cette matrice 2×2 s'obtiennent aisément ; ce sont :

$$|p_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|u_2\rangle + |u_3\rangle] \quad \text{(valeur propre + } b\text{)}$$

$$|p_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|u_2\rangle - |u_3\rangle] \quad \text{(valeur propre – } b\text{)}$$

Ces vecteurs sont automatiquement vecteurs propres de H, puisque $\mathcal{E}_2$ est sous-espace propre de H correspondant à la valeur propre $-\hbar\omega_0$. En résumé, les vecteurs propres communs à H et B sont donnés par :

	valeur propre de H	valeur propre de B
$\lvert p_1\rangle = \lvert u_1\rangle$	$\hbar\omega_0$	b
$\lvert p_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\lvert u_2\rangle + \lvert u_3\rangle]$	$-\hbar\omega_0$	b
$\lvert p_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\lvert u_2\rangle - \lvert u_3\rangle]$	$-\hbar\omega_0$	$-b$

Ces vecteurs sont les seuls (bien sûr à un facteur de phase près) à être vecteurs propres normés communs à H et B.

c. On voit sur le tableau que H a une valeur propre dégénérée deux fois ; ce n'est donc pas un E.C.O.C. De même, B a aussi une valeur propre dégénérée deux fois, et n'est donc pas un E.C.O.C. : un vecteur propre de B de valeur propre b peut être aussi bien $|p_1\rangle$, ou $|p_2\rangle$, ou encore $\frac{1}{\sqrt{3}}|u_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|u_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|u_3\rangle$ par exemple. Par contre, l'ensemble des deux opérateurs H et B constitue, lui, un E.C.O.C. En effet, dans le tableau écrit plus haut, il n'y a pas deux vecteurs $|p_j\rangle$ qui aient les mêmes valeurs propres, à la fois pour H et B. C'est pourquoi, comme cela a déjà été signalé, le système de vecteurs propres normés communs à H et B est unique (à des facteurs de phase près). Remarquons que, à l'intérieur du sous-espace propre $\mathcal{E}_2$ de H associé à la valeur propre $-\hbar\omega_0$, les valeurs propres de B sont distinctes (b et $-b$) ; de même, dans le sous-espace propre de B engendré par $|p_1\rangle$ et $|p_2\rangle$, les valeurs propres de H sont distinctes ($\hbar\omega_0$ et $-\hbar\omega_0$).

L'opérateur H^2 admet $|p_1\rangle$, $|p_2\rangle$ et $|p_3\rangle$ comme vecteurs propres, avec la valeur propre $\hbar^2\omega_0^2$; on voit aisément que H^2 et B ne constituent pas un E.C.O.C., puisqu'au couple de valeurs propres $\{\hbar^2\omega_0^2, b\}$ correspondent deux vecteurs propres linéairement indépendants, $|p_1\rangle$ et $|p_2\rangle$.

Corrigé de l'exercice 12

a. Utilisons la règle qui permet de construire la matrice d'un opérateur : "dans la nème colonne de la matrice, on écrit les composantes du transformé par l'opérateur du $n$ème vecteur de base". Nous obtenons aisément :

$$L_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$L_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad S^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ces matrices sont symétriques et réelles, donc hermitiques. Comme l'espace est de dimension finie, elles sont diagonisables et représentent donc des observables.

b. Soit M un opérateur commutant avec L_z ; M ne peut (*cf.* Chap. II, § D-3-a) avoir d'éléments de matrice ni entre $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$, ni entre $|u_2\rangle$ et $|u_3\rangle$, ni entre $|u_1\rangle$ et $|u_3\rangle$ (vecteurs propres de L_z de valeurs propres différentes). La matrice représentant M est donc forcément diagonale, c'est-à-dire de la forme :

$$[M,\, L_z] = 0 \qquad \Longleftrightarrow \qquad M = \begin{pmatrix} m_{11} & 0 & 0 \\ 0 & m_{22} & 0 \\ 0 & 0 & m_{33} \end{pmatrix}$$

Si N commute avec L_z^2, la matrice N peut avoir des éléments entre $|u_1\rangle$ et $|u_3\rangle$ (vecteurs propres de L_z^2 de même valeur propre), mais aucun entre $|u_2\rangle$ d'une part et $|u_1\rangle$ et $|u_3\rangle$ d'autre part. N s'écrit donc :

$$[N,\, L_z^2] = 0 \qquad \Longleftrightarrow \qquad N = \begin{pmatrix} n_{11} & 0 & n_{13} \\ 0 & n_{22} & 0 \\ n_{31} & 0 & n_{33} \end{pmatrix}$$

Il est donc moins restrictif d'imposer à un opérateur de commuter avec L_z^2 qu'avec L_z : N n'est pas forcément une matrice diagonale. On peut seulement dire que N ne mélange pas les vecteurs du sous-espace $\mathcal{F}_2$ engendré par $|u_1\rangle$ et $|u_3\rangle$, avec ceux du sous-espace à une dimension engendré par $|u_2\rangle$; cette propriété apparaît d'ailleurs très clairement si l'on écrit la matrice N' représentant l'opérateur N dans la base $\{|u_1\rangle, |u_3\rangle, |u_2\rangle\}$ (changement de l'ordre des vecteurs de base) :

$$N' = \begin{pmatrix} n_{11} & n_{13} & 0 \\ n_{31} & n_{33} & 0 \\ 0 & 0 & n_{22} \end{pmatrix}$$

Enfin, S^2 étant l'opérateur identité, n'importe quelle matrice 3×3 commute avec S^2 et sa forme la plus générale est :

$$[P,\, S^2] = 0 \qquad \Longleftrightarrow \qquad P = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{pmatrix}$$

c. $|u_2\rangle$ est vecteur propre commun à L_z^2 et S ; dans le sous-espace $\mathcal{F}_2$ engendré par $|u_1\rangle$, et $|u_3\rangle$, L_z^2 et S s'écrivent :

$$P_{\mathcal{F}_2} L_z^2 P_{\mathcal{F}_2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$P_{\mathcal{F}_2} S P_{\mathcal{F}_2} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Les vecteurs propres de cette dernière matrice sont :

$$|q_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|u_1\rangle + |u_3\rangle]$$

$$|q_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|u_1\rangle - |u_3\rangle]$$

et la base de vecteurs propres communs à L_z^2 et S est :

vecteur	valeur propre de L_z^2	valeur propre de S
$\lvert q_1\rangle = \lvert u_2\rangle$	0	1
$\lvert q_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\lvert u_1\rangle + \lvert u_3\rangle]$	1	1
$\lvert q_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\lvert u_1\rangle - \lvert u_3\rangle]$	1	-1

Il n'y a pas deux lignes semblables dans le tableau des valeurs propres de L_z^2 et S : ces deux opérateurs forment donc un E.C.O.C. (alors que ce n'est pas le cas pour chacun d'entre eux, pris isolément).

Chapitre III

Les postulats de la mécanique quantique

A. Introduction

En mécanique classique, le mouvement d'un système matériel quelconque est déterminé si l'on connaît, en fonction du temps, la position $\mathbf{r}(x, y, z)$ et la vitesse $\mathbf{v}(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$ de chacun de ses points. De façon générale (Appendice III), on introduit,

pour décrire un tel système, des coordonnées généralisées $q_i(t)$ $(i = 1, 2, ..., N)$, dont les dérivées par rapport au temps, $\dot{q}_i(t)$, sont les vitesses généralisées : la donnée des $q_i(t)$ et $\dot{q}_i(t)$ permet de calculer, à chaque instant, la position et la vitesse d'un point quelconque du système. A partir du Lagrangien $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t)$, on définit le moment conjugué p_i de chacune des coordonnées généralisées q_i :

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \tag{A-1}$$

Les $q_i(t)$ et $p_i(t)$ $(i = 1, 2, ..., N)$ sont appelées variables dynamiques fondamentales. Toutes les grandeurs physiques associées au système (énergie, moment cinétique...) peuvent s'exprimer en fonction de ces variables dynamiques fondamentales ; par exemple, l'énergie totale du système est donnée par la fonction de Hamilton $\mathcal{H}$ (q_i, p_i, t). On peut étudier le mouvement du système, soit à partir des équations de Lagrange, soit à partir des équations canoniques de Hamilton-Jacobi qui s'écrivent :

$$\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \tag{A-2a}$$

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \tag{A-2b}$$

Dans le cas particulier d'un système constitué d'un seul point matériel de masse m, les q_i seront simplement les trois coordonnées de ce point, et les $\dot{q}_i$ les composantes de sa vitesse $\mathbf{v}$. Si les forces qui agissent sur cette particule dérivent d'un potentiel scalaire $V(\mathbf{r}, t)$, les trois moments conjugués de sa position $\mathbf{r}$, c'est-à-dire les composantes de son impulsion $\mathbf{p}$, sont égales à celles de sa quantité de mouvement $m\mathbf{v}$. L'énergie totale s'écrit alors :

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) \tag{A-3}$$

et le moment cinétique par rapport à l'origine :

$$\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{A-4}$$

Comme $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = (\mathbf{p}^2/2m) + V(\mathbf{r}, t)$, les équations de Hamilton-Jacobi (A-2a) et (A-2b) prennent ici la forme bien connue :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathbf{p}}{m} \tag{A-5a}$$

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t} = -\boldsymbol{\nabla} V \tag{A-5b}$$

La description classique d'un système matériel peut donc être résumée de la façon suivante :

(i) L'état du système à un instant t_0 fixé est défini par la donnée des N coordonnées généralisées $q_i(t_0)$ et de leurs N moments conjugués $p_i(t_0)$.

(*ii*) La valeur, à un instant donné, des diverses grandeurs physiques est parfaitement déterminée lorsqu'on connaît l'état du système à cet instant : on peut prédire de façon certaine, à partir de l'état du système, le résultat d'une mesure quelconque effectuée au temps t_0.

(*iii*) L'évolution dans le temps de l'état du système est donnée par les équations de Hamilton-Jacobi. Comme ce sont des équations différentielles du premier ordre, leur solution $\{q_i(t), p_i(t)\}$ est unique si l'on se fixe les valeurs de ces fonctions à un instant t_0 donné, $\{q_i(t_0), p_i(t_0)\}$: l'état du système à un instant quelconque est déterminé si l'on connaît son état initial.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les postulats sur lesquels est fondée la description quantique des systèmes physiques. Nous les avons déjà introduits, de façon qualitative et partielle, au Chapitre I ; nous allons les préciser ici, dans le cadre du formalisme développé au Chapitre II. Ces postulats fourniront une réponse aux questions suivantes (correspondant aux trois points énumérés ci-dessus pour la description classique) :

(*i*) Comment décrire mathématiquement l'état d'un système quantique à un instant donné ?

(*ii*) Comment, cet état étant donné, prévoir les résultats de mesure des diverses grandeurs physiques ?

(*iii*) Comment trouver l'état du système à un instant t quelconque lorsqu'on connaît cet état à l'instant t_0 ?

Nous commencerons par énoncer les postulats de la mécanique quantique (§ B), puis nous analyserons leur contenu physique et discuterons leurs conséquences (§§ C, D, E).

B. Enoncé des postulats

B-1. Description de l'état d'un système

Nous avons, au Chapitre I, introduit la notion d'état quantique d'une particule. Nous avons d'abord caractérisé cet état à un instant donné par une fonction d'onde de carré sommable. Puis, au Chapitre II, nous avons associé un ket de l'espace des états $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ à chaque fonction d'onde : il est équivalent de se donner $|\psi\rangle$ appartenant à $\mathcal{E}_\mathbf{r}$, ou la fonction correspondante $\psi(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\psi\rangle$. Donc, l'état quantique d'une particule à un instant fixé est caractérisé par un ket de l'espace $\mathcal{E}_\mathbf{r}$. C'est sous cette forme qu'on généralise la notion d'état à un système physique quelconque.

> *1er Postulat :* A un instant t_0 fixé, l'état d'un système physique isolé est défini par la donnée d'un ket $|\psi(t_0)\rangle$ appartenant à l'espace des états $\mathcal{E}$.

Il est important de noter dès maintenant que, comme $\mathcal{E}$ est un espace vectoriel, ce premier postulat implique un principe de superposition : une combinaison linéaire de vecteurs d'état est un vecteur d'état. Nous discuterons ce point fondamental, et ses relations avec les autres postulats, dans le § E.

Remarque:

Au Complément E_{III}, nous introduirons une façon plus générale de décrire un système physique quantique, grâce à l'opérateur densité ; cette description s'applique même si le système n'est pas isolé.

B-2. Description des grandeurs physiques

Nous avons déjà utilisé, au § D-1 du Chapitre I, un opérateur différentiel H relié à l'énergie totale d'une particule dans un potentiel scalaire. Ceci n'est qu'un cas particulier du 2ème postulat.

> *2ème Postulat :* Toute grandeur physique mesurable $\mathcal{A}$ est décrite par un opérateur A agissant dans $\mathcal{E}$; cet opérateur est une observable.

Remarques:

(i) Le fait que A soit une observable (*cf.* Chapitre II, § D-2) apparaîtra ci-dessous (§ B-3) comme essentiel.

(ii) Contrairement à la mécanique classique (*cf.* § A), la mécanique quantique décrit de façon fondamentalement différente l'état d'un système et les grandeurs physiques associées : un état est représenté par un vecteur, une grandeur physique par un opérateur.

B-3. Mesure des grandeurs physiques

B-3-a. Résultats possibles

Le lien entre l'opérateur H et l'énergie totale de la particule est apparu au § D-1 du Chapitre I sous la forme suivante : les seules énergies possibles sont les valeurs propres de l'opérateur H. Ici aussi, cette relation s'étend à toutes les grandeurs physiques.

> *3ème Postulat :* La mesure d'une grandeur physique $\mathcal{A}$ ne peut donner comme résultat qu'une des valeurs propres de l'observable A correspondante.

Remarques:

(i) Une mesure de $\mathcal{A}$ donnera toujours une valeur réelle, puisque A est par définition hermitique.

(ii) Si le spectre de A est discret, les résultats que l'on peut obtenir en mesurant $\mathcal{A}$ sont quantifiés (§ C-2).

B-3-b. Principe de décomposition spectrale

Nous allons préciser et généraliser les conclusions du § A-3 du Chapitre I, où nous avons analysé une expérience simple sur des photons polarisés.

Considérons un système dont l'état est caractérisé, à un instant donné, par le ket $|\psi\rangle$, supposé normé à 1 :

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \tag{B-1}$$

Nous voulons prédire le résultat de la mesure, à cet instant, d'une grandeur physique $\mathcal{A}$ du système, à laquelle est associée l'observable A. Cette prédiction, nous le savons déjà, sera de type probabiliste : nous allons donner les règles qui permettent de calculer la probabilité d'obtenir telle ou telle valeur propre de A.

α. *Cas d'un spectre discret*

Supposons d'abord que le spectre de A soit entièrement discret. Si toutes les valeurs propres a_n de A sont non dégénérées, à chacune d'elles est associé un vecteur propre $|u_n\rangle$ et un seul (à un facteur près) :

$$A|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle \tag{B-2}$$

A étant une observable, l'ensemble des $|u_n\rangle$, que nous prendrons normés, constitue une base dans $\mathcal{E}$, et le vecteur d'état $|\psi\rangle$ peut s'écrire :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|u_n\rangle \tag{B-3}$$

On postule alors que la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$ de trouver a_n dans la mesure de $\mathcal{A}$ est :

$$\mathcal{P}(a_n) = |c_n|^2 = |\langle u_n|\psi\rangle|^2 \tag{B-4}$$

4ème postulat (cas d'un spectre discret non dégénéré) : Lorsqu'on mesure la grandeur physique $\mathcal{A}$ sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ *normé,* la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$ d'obtenir comme résultat la valeur propre *non dégénérée* a_n de l'observable A correspondante est :

$$\mathcal{P}(a_n) = |\langle u_n|\psi\rangle|^2$$

où $|u_n\rangle$ est le vecteur propre normé de A associé à la valeur propre a_n.

Si maintenant certaines des valeurs propres a_n sont dégénérées, il leur correspond plusieurs vecteurs propres orthonormés $|u_n^i\rangle$:

$$A|u_n^i\rangle = a_n|u_n^i\rangle\,; \quad i = 1, 2, ... g_n \tag{B-5}$$

$|\psi\rangle$ peut encore être développé sur la base orthonormée $\{|u_n^i\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i|u_n^i\rangle \tag{B-6}$$

Dans ce cas, la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$ devient :

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i|\psi\rangle|^2 \tag{B-7}$$

(B-4) apparaît alors comme un cas particulier de (B-7), que l'on peut donc retenir comme formule générale.

4éme Postulat (cas d'un spectre discret) : Lorsqu'on mesure la grandeur physique $\mathcal{A}$ sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ *normé,* la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$ d'obtenir comme résultat la valeur propre a_n de l'observable A correspondante vaut :

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i|\psi\rangle|^2$$

où g_n est le degré de dégénérescence de a_n, et $\{|u_n^i\rangle\}$ $(i = 1, 2, ..., g_n)$ un système orthonormé de vecteurs formant une base dans le sous-espace propre $\mathcal{E}_n$ associé à la valeur propre a_n de A.

Pour que ce postulat ait un sens, il est bien sûr nécessaire que, si la valeur propre a_n est dégénérée, la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$ soit indépendante du choix de la base choisie ans $\mathcal{E}_n$. Pour le vérifier, considérons le vecteur obtenu en supprimant la sommation sur n de (B-6) :

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i|u_n^i\rangle \tag{B-8}$$

où les coefficients c_n^i sont les mêmes que ceux qui figurent dans (B-6) :

$$c_n^i = \langle u_n^i|\psi\rangle \tag{B-9}$$

Le ket $|\psi_n\rangle$ est la partie de $|\psi\rangle$ qui appartient à $\mathcal{E}_n$, c'est-à-dire la projection de $|\psi\rangle$ sur $\mathcal{E}_n$. C'est d'ailleurs bien ce que l'on trouve en reportant (B-9) dans (B-8) :

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i|\psi\rangle = P_n|\psi\rangle \tag{B-10}$$

où :

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i| \tag{B-11}$$

est le projecteur sur $\mathcal{E}_n$ (§ B-3-b du Chapitre II). Calculons alors le carré de la norme de $|\psi_n\rangle$, d'après (B-8) :

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 \tag{B-12}$$

Donc $\mathcal{P}(a_n)$ *est le carré de la norme de* $|\psi_n\rangle = P_n|\psi\rangle$, projection de $|\psi\rangle$ sur $\mathcal{E}_n$. Sous cette forme, il est clair qu'un changement de base dans $\mathcal{E}_n$ n'affectera pas ce sous-espace, et donc pas non plus $\mathcal{P}(a_n)$. Cette probabilité s'écrit :

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle\psi|P_n^\dagger P_n|\psi\rangle \tag{B-13}$$

soit encore, en utilisant le fait que P_n est hermitique ($P_n^\dagger = P_n$) et que c'est un projecteur ($P_n^2 = P_n$) :

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle\psi|P_n|\psi\rangle \tag{B-14}$$

β. Cas d'un spectre continu

Supposons maintenant le spectre de A continu, et, pour simplifier, non dégénéré. Le système, orthonormé au sens large, des vecteurs propres $|v_\alpha\rangle$ de A :

$$A|v_\alpha\rangle = \alpha|v_\alpha\rangle \tag{B-15}$$

forme une base continue dans $\mathcal{E}$, sur laquelle on peut décomposer $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \int \mathrm{d}\alpha\, c(\alpha)|v_\alpha\rangle \tag{B-16}$$

Les résultats possibles d'une mesure de $\mathcal{A}$ formant un ensemble continu, on doit définir une densité de probabilité, tout comme nous l'avons fait pour l'interprétation de la fonction d'onde d'une particule (§ B-2 du Chapitre I) : la probabilité $\mathrm{d}\mathcal{P}(\alpha)$ pour obtenir une valeur comprise entre α et $\alpha + \mathrm{d}\alpha$ est donnée par :

$$\mathrm{d}\mathcal{P}(\alpha) = \rho(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha$$

avec :

$$\rho(\alpha) = |c(\alpha)|^2 = |\langle v_a|\psi\rangle|^2 \tag{B-17}$$

4ème Postulat (cas d'un spectre continu et non dégénéré) : Lorsqu'on mesure la grandeur physique $\mathcal{A}$ sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ *normé,* la probabilité $\mathrm{d}\mathcal{P}(\alpha)$ d'obtenir un résultat compris entre α et $\alpha + \mathrm{d}\alpha$ vaut :

$$\mathrm{d}\mathcal{P}(\alpha) = |\langle v_\alpha|\psi\rangle|^2\,\mathrm{d}\alpha$$

où $|v_\alpha\rangle$ est le vecteur propre α correspondant à la valeur propre α de l'observable A associée à $\mathcal{A}$.

Remarques:

(*i*) On peut vérifier explicitement, dans chacun des cas considérés ci-dessus, que la probabilité totale est égale à 1. Par exemple, à partir de la formule (B-7), on trouve :

$$\sum_n \mathcal{P}(a_n) = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = 1 \tag{B-18}$$

puisque $|\psi\rangle$ est normé. Cette dernière condition est donc indispensable pour que les énoncés que nous avons donnés soient cohérents. Elle n'est toutefois pas essentielle : si elle n'était pas remplie, il suffirait de remplacer (B-7) et (B-17), respectivement, par :

$$\mathcal{P}(a_n) = \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 \tag{B-19}$$

et :

$$\rho(\alpha) = \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} |c(\alpha)|^2 \tag{B-20}$$

(*ii*) Pour que le 4éme postulat soit cohérent, il est nécessaire que l'opérateur A associé à une grandeur physique quelconque soit une observable : il faut en effet que n'importe quel état puisse être développé sur le système des vecteurs propres de A.

(*iii*) Nous n'avons pas donné le 4ème postulat sous sa forme la plus générale : il est facile, à partir de la discussion des cas que nous avons envisagés, d'étendre le principe de décomposition spectrale à n'importe quelle situation (spectre continu dégénéré, spectre en partie continu et en partie discret, etc.). Dans le § E, puis au Chapitre IV, nous appliquerons ce 4ème postulat à un certain nombre d'exemples, en particulier pour montrer certaines implications du principe de superposition signalé au § B-1.

γ. *Conséquence importante*

Considérons deux kets $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle$ tels que :

$$|\psi'\rangle = e^{i\theta}|\psi\rangle \tag{B-21}$$

où θ est un nombre réel. Si $|\psi\rangle$ est normé, $|\psi'\rangle$ l'est aussi :

$$\langle\psi'|\psi'\rangle = \langle\psi|e^{-i\theta}\, e^{i\theta}|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle \tag{B-22}$$

Les probabilités que l'on prédit, pour une mesure quelconque, à partir de $|\psi\rangle$ ou de $|\psi'\rangle$ sont les mêmes, puisque, quel que soit $|u_n^i\rangle$:

$$|\langle u_n^i|\psi'\rangle|^2 = |e^{i\theta}\langle u_n^i|\psi\rangle|^2 = |\langle u_n^i|\psi\rangle|^2 \tag{B-23}$$

De même, nous pouvons remplacer $|\psi\rangle$ par :

$$|\psi''\rangle = \alpha\, e^{i\theta}|\psi\rangle \tag{B-24}$$

sans changer aucun des résultats physiques ; en effet, dans (B-19) et (B-20), il apparaît au numérateur et au dénominateur des facteurs $|\alpha|^2$ qui se simplifient. Donc, *deux vecteurs d'état proportionnels représentent le même état physique.*

Il faut bien prendre garde d'interpréter correctement ce résultat. Supposons par exemple que :

$$|\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle \tag{B-25}$$

où λ_1 et λ_2 sont des nombres complexes. Il est vrai que $\mathrm{e}^{i\theta_1}|\psi_1\rangle$ représente, quel que soit θ_1 réel, le même état physique que $|\psi_1\rangle$, et $\mathrm{e}^{i\theta_2}|\psi_2\rangle$ le même état que $|\psi_2\rangle$. Mais, en général :

$$|\varphi\rangle = \lambda_1\,\mathrm{e}^{i\theta_1}|\psi_1\rangle + \lambda_2\,\mathrm{e}^{i\theta_2}|\psi_2\rangle \tag{B-26}$$

ne décrit pas le même état que $|\psi\rangle$ (nous verrons en effet au § E-1 que les phases *relatives* des coefficients du développement du vecteur d'état jouent un rôle important), sauf dans le cas particulier $\theta_1 = \theta_2 + 2n\pi$, où :

$$|\varphi\rangle = \mathrm{e}^{i\theta_1}[\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle] = \mathrm{e}^{i\theta_1}|\psi\rangle \tag{B-27}$$

Autrement dit : *un facteur de phase global n'affecte pas les prédictions physiques, mais les phases relatives des coefficients d'un développement sont significatives.*

B-3-c. Réduction du paquet d'ondes

Nous avons déjà introduit cette notion à propos des mesures de polarisation des photons dans l'expérience décrite au § A-3 du Chapitre I. Nous allons la généraliser ici, en nous limitant toutefois au cas d'un spectre discret (nous reprendrons le cas d'un spectre continu au § E).

Supposons que l'on veuille mesurer, à un instant donné, la grandeur physique $\mathcal{A}$, Si l'on connaît le ket $|\psi\rangle$ qui représente l'état du système immédiatement avant la mesure, le 4ème postulat permet de prédire les probabilités d'obtenir les divers résultats possibles. Mais, lorsqu'on effectue réellement la mesure, on obtient évidemment un seul de ces résultats possibles. Immédiatement après cette mesure, il n'est plus question de "probabilité d'avoir obtenu" telle ou telle valeur : on sait quelle est celle qui a été effectivement obtenue. On possède donc une information supplémentaire, et il est compréhensible que l'état du système après la mesure, qui doit incorporer cette information, soit différent de $|\psi\rangle$.

Considérons d'abord le cas où la mesure de $\mathcal{A}$ donne une valeur propre a_n simple de l'observable A. On postule alors que l'état du système immédiatement après cette mesure est le vecteur propre $|u_n\rangle$ associé à a_n :

$$|\psi\rangle \overset{(a_n)}{\Longrightarrow} |u_n\rangle \tag{B-28}$$

Remarques:

(i) Il est question ci-dessus d'états "immédiatement avant" la mesure ($|\psi\rangle$), et "immédiatement après" ($|u_n\rangle$). La signification précise de ces expressions est la suivante : supposons que la mesure ait lieu à l'instant $t_0 > 0$,

et que nous connaissions l'état $|\psi(0)\rangle$ du système au temps $t = 0$; le 6ème postulat (voir § B-4) indique comment le système évolue dans le temps, c'est-à-dire permet de calculer, à partir de $|\psi(0)\rangle$, l'état $|\psi(t_0)\rangle$ "immédiatement avant" la mesure. Si la mesure a donné comme résultat la valeur propre a_n non dégénérée, l'état $|\psi'(t_1)\rangle$ à un instant $t_1 > t_0$ doit être calculé en partant de $|\psi'(t_0)\rangle = |u_n\rangle$, état "immédiatement après" la mesure, et en utilisant le 6ème postulat pour déterminer l'évolution du vecteur d'état entre les instants t_0 et t_1 (Fig. 1).

(*ii*) Si l'on effectue une deuxième mesure de $\mathcal{A}$ aussitôt après la première (c'est-à-dire avant que le système ait eu le temps d'évoluer significativement), on trouvera à coup sûr le même résultat a_n, puisque l'état du système immédiatement avant la seconde mesure est $|u_n\rangle$, et non plus $|\psi\rangle$.

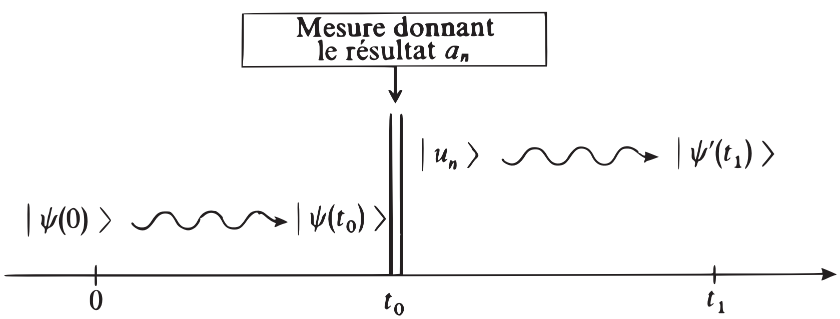


FIGURE *1* – *Lors d'une mesure à l'instant t_0 de l'observable A donnant le résultat a_n, le vecteur d'état du système subit une brusque modification, et devient $|u_n\rangle$. Il évolue ensuite à partir de ce nouvel état initial.*

Lorsque la valeur propre a_n donnée par la mesure est dégénérée, le postulat (B-28) se généralise de la façon suivante. Si le développement de l'état $|\psi\rangle$ immédiatement avant la mesure s'écrit, avec les mêmes notations qu'au paragraphe B-3-b :

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle \tag{B-29}$$

la modification du vecteur d'état lors de la mesure s'écrit

$$|\psi\rangle \overset{(a_n)}{\Longrightarrow} \frac{1}{\sqrt{\sum\limits_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2}} \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle \tag{B-30}$$

Le ket $\sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle$ est le vecteur $|\psi_n\rangle$ défini plus haut [formule (B-8)], c'est-à-dire la projection de $|\psi\rangle$ sur le sous-espace propre associé à a_n. Dans (B-30), nous avons

normé ce vecteur, car il est plus commode de toujours utiliser des vecteurs d'état de norme 1 [remarque (i) du § B-3-b ci-dessus]. Avec les notations (B-10) et (B-11), on peut donc écrire (B-30) sous la forme :

$$|\psi\rangle \overset{(a_n)}{\Longrightarrow} \frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}} \tag{B-31}$$

5ème Postulat : Si la mesure de la grandeur physique $\mathcal{A}$ sur le système dans l'état $|\psi\rangle$ donne le résultat a_n, l'état du système immédiatement après la mesure est la projection normée, $\dfrac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$, de $|\psi\rangle$ sur le sous-espace propre associé à a_n.

L'état du système aussitôt après la mesure est donc toujours un vecteur propre de A de valeur propre a_n. Insistons cependant sur le fait que *ce n'est pas n'importe quel ket du sous-espace* $\mathcal{E}_n$, mais la partie de $|\psi\rangle$ qui appartient à $\mathcal{E}_n$ (convenablement normalisée par commodité). A la lumière du § B-3-b-γ ci-dessus, l'égalité (B-28) apparaît comme un cas particulier de (B-30) ; en effet, lorsque $g_n = 1$, la sommation sur i disparaît de (B-30), qui devient :

$$\frac{1}{|c_n|} c_n|u_n\rangle = \mathrm{e}^{i\mathrm{Arg}c_n}|u_n\rangle \tag{B-32}$$

Ce ket décrit bien le même état physique que $|u_n\rangle$.

B-4. Evolution des systèmes dans le temps

Nous avons déjà posé, au § B-2 du Chapitre I, l'équation de Schrödinger pour une particule. Nous allons l'écrire ici dans le cas général.

6ème postulat : L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle$$

où $H(t)$ est l'observable associée à l'énergie totale du système.

H est appelé *l'opérateur hamiltonien* du système, car on l'obtient à partir de la fonction de Hamilton classique (Appendice III et § B-5 ci-dessous).

B-5. Règles de quantification

Nous allons finalement indiquer comment, pour une grandeur physique $\mathcal{A}$ déjà définie en mécanique classique, on construit l'opérateur A qui la décrit en mécanique quantique.

B-5-a. Enoncé

Considérons d'abord un système constitué d'une seule particule, sans spin, soumise à un potentiel scalaire. Alors :

> A la position $\mathbf{r}(x, y, z)$ de la particule est associée l'observable $\mathbf{R}(X, Y, Z)$.
> A l'impulsion $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ de la particule est associée l'observable $\mathbf{P}(P_x, P_y, P_z)$.

Rappelons que les composantes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ vérifient les relations de commutation canoniques [Chapitre II, égalités (E-30)] :

$$[R_i, R_j] = [P_i, P_j] = 0$$

$$[R_i, P_j] = i\hbar\,\delta_{ij} \tag{B-33}$$

Une grandeur physique quelconque $\mathcal{A}$ relative à cette particule s'exprime en fonction des variables dynamiques fondamentales $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$: $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Pour obtenir l'observable A correspondante, on pourrait simplement remplacer, dans l'expression de $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, les variables $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ par les observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ [1] :

$$A(t) = \mathcal{A}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) \tag{B-34}$$

Toutefois, cette manière de faire serait en général ambigüe. Supposons par exemple que, dans $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, apparaisse un terme de la forme :

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = x p_x + y p_y + z p_z \tag{B-35}$$

En mécanique classique, le produit scalaire $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ est commutatif, et on peut tout aussi bien l'écrire :

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z \tag{B-36}$$

Mais, lorsque l'on remplace $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ par les observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ correspondantes, les opérateurs obtenus à partir de (B-35) et (B-36) ne coïncident pas [voir les relations (B-33)] :

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{P} \neq \mathbf{P} \cdot \mathbf{R} \tag{B-37}$$

De plus, ni $\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}$ ni $\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}$ ne sont hermitiques :

$$(\mathbf{R} \cdot \mathbf{P})^\dagger = (X P_x + Y P_y + Z P_z)^\dagger = \mathbf{P} \cdot \mathbf{R} \tag{B-38}$$

On ajoute donc aux postulats précédents une règle de symétrisation. Par exemple, l'observable associée à $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ sera :

$$\frac{1}{2}\,(\mathbf{R} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}) \tag{B-39}$$

qui est bien hermitique ; pour une observable plus compliquée que $\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}$, on effectuerait une symétrisation analogue.

1. Voir dans le Complément B_{II} la définition d'une fonction d'opérateur.

> L'observable A qui décrit une grandeur physique $\mathcal{A}$ définie classiquement s'obtient en remplaçant, dans l'expression convenablement symétrisée de $\mathcal{A}$, $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ par les observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ respectivement.

Nous verrons cependant qu'il existe des grandeurs physiques quantiques qui n'ont pas d'équivalent classique, et qui sont donc définies directement par les observables correspondantes (c'est le cas par exemple pour le spin des particules).

Remarque:

Les règles précédentes, et notamment les règles de commutation (B-33), ne sont valables qu'en coordonnées cartésiennes. Il serait possible de les généraliser, de façon à les rendre valables dans d'autres systèmes de coordonnées ; toutefois, elles n'auraient plus alors la même forme simple que ci-dessus.

Nous supposons également que le référentiel par rapport auquel sont repérées positions et impulsions est un référentiel d'inertie (galiléen).

B-5-b. Exemples importants

α. Hamiltonien d'une particule dans un potentiel scalaire

Considérons une particule (sans spin) de charge q et de masse m, placée dans un champ électrique dérivant d'un potentiel scalaire $U(\mathbf{r})$; l'énergie potentielle de la particule est donc $V(\mathbf{r}) = qU(\mathbf{r})$, et la fonction de Hamilton correspondante s'écrit [Appendice III, relation (29)] :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \tag{B-40}$$

avec :

$$\mathbf{p} = m\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} = m\mathbf{v} \tag{B-41}$$

où $\mathbf{v}$ est la vitesse de la particule.

Il n'y a pas de difficultés pour construire l'opérateur quantique H correspondant à $\mathcal{H}$; aucune symétrisation n'est en effet nécessaire puisque ni $\mathbf{P}^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$, ni $V(\mathbf{R})$ ne font intervenir de produits d'opérateurs ne commutant pas entre eux. Nous avons donc :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \tag{B-42}$$

$V(\mathbf{R})$ est l'opérateur obtenu en remplaçant $\mathbf{r}$ par $\mathbf{R}$ dans $V(\mathbf{r})$ (*cf.* Complément $\mathrm{B_{II}}$, § 4).

Dans ce cas particulier, l'équation de Schrödinger, donnée dans le 6ème postulat, devient :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R})\right]|\psi(t)\rangle \tag{B-43}$$

β. Hamiltonien d'une particule dans un potentiel vecteur

Si maintenant la particule est plongée dans un champ électromagnétique quelconque, la fonction de Hamilton classique devient [Appendice III, relation (66)] :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m}\left[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\right]^2 + qU(\mathbf{r}, t) \tag{B-44}$$

où $U(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ sont les potentiels scalaire et vecteur qui décrivent le champ électromagnétique, et où $\mathbf{p}$ est donné par :

$$\mathbf{p} = m\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \tag{B-45}$$

Cette fois encore, comme $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ ne dépend que de $\mathbf{r}$ et du paramètre t (et non de $\mathbf{p}$), il n'y a pas de difficultés pour construire l'opérateur quantique $\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$ correspondant ; l'opérateur hamiltonien H est alors donné par :

$$H(t) = \frac{1}{2m}\left[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)\right]^2 + V(\mathbf{R}, t) \tag{B-46}$$

avec :

$$V(\mathbf{R}, t) = qU(\mathbf{R}, t) \tag{B-47}$$

et l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = \left\{\frac{1}{2m}\left[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)\right]^2 + V(\mathbf{R}, t)\right\}|\psi(t)\rangle \tag{B-48}$$

Remarque:

Il faut prendre garde à ne pas confondre $\mathbf{p}$ (impulsion de la particule, ou encore moment conjugué de $\mathbf{r}$) avec $m\mathbf{v}$ (quantité de mouvement de la particule) : la différence entre ces deux grandeurs apparaît clairement en (B-45). En mécanique quantique, il existe bien sûr un opérateur associé à la vitesse de la particule, qui s'écrit ici :

$$\boldsymbol{\mathcal{V}} = \frac{1}{m}(\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \tag{B-49}$$

H est alors donné par :

$$H(t) = \frac{1}{2}\boldsymbol{\mathcal{V}}^2 + V(\mathbf{R}, t) \tag{B-50}$$

C'est la somme de deux termes, dont l'un correspond à l'énergie cinétique et l'autre à l'énergie potentielle de la particule.

Cependant c'est l'impulsion $\mathbf{p}$, et non la quantité de mouvement $m\mathbf{v}$, qui devient en mécanique quantique l'opérateur $\mathbf{P}$ satisfaisant aux relations de commutation canoniques (B-33).

C. Interprétation physique des postulats sur les observables et leur mesure

C-1. Les règles de quantification sont cohérentes avec l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde

Il est naturel d'associer les observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, dont l'action a été définie dans le § E du Chapitre II, à la position et l'impulsion d'une particule. Tout d'abord, chacune des observables X, Y, Z et P_x, P_y, P_z possède un spectre continu, et l'expérience montre effectivement que toutes les valeurs réelles sont possibles pour les six variables de position et d'impulsion. Mais, surtout, l'application du 4ème postulat au cas de ces observables redonne l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde ainsi que celle de sa transformée de Fourier (voir §§ B-2 et C-3 du Chapitre I).

En effet, raisonnons pour simplifier à une dimension. Si la particule est dans l'état $|\psi\rangle$ normé, la probabilité pour qu'une mesure de sa position donne un résultat compris entre x et $x + \mathrm{d}x$ vaut [formule (B-17)] :

$$\mathrm{d}\mathcal{P}(x) = |\langle x|\psi\rangle|^2 \mathrm{d}x \tag{C-1}$$

où $|x\rangle$ est le ket propre de X avec la valeur propre x. On retrouve bien que le carré du module de la fonction d'onde $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ est la densité de probabilité de présence. D'autre part, au vecteur propre $|p\rangle$ de l'observable P correspond l'onde plane :

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \mathrm{e}^{\frac{ipx}{\hbar}} \tag{C-2}$$

et nous avons vu (§ C-3 du Chapitre I) que les relations de L. de Broglie associent à cette onde une impulsion bien déterminée, qui est précisément p. De plus, la probabilité de trouver, pour une particule dans l'état $|\psi\rangle$, son impulsion entre p et $p + \mathrm{d}p$ est :

$$\mathrm{d}\mathcal{P}(p) = |\langle p|\psi\rangle|^2 \mathrm{d}p = |\overline{\psi}(p)|^2 \mathrm{d}p \tag{C-3}$$

C'est bien ce que nous avons indiqué au § C-3 du Chapitre I.

C-2. Quantification de certaines grandeurs physiques

Le 3ème postulat, nous l'avons déjà noté, permet d'expliquer la quantification que l'on observe pour certaines grandeurs, comme l'énergie des atomes. Mais il n'implique pas que toutes les grandeurs sont quantifiées, puisqu'il existe des observables dont le spectre est continu. Les prédictions physiques basées sur le 3ème postulat sont donc loin d'être évidentes a priori. Par exemple, lorsque nous étudierons plus loin l'atome d'hydrogène (Chap. VII), nous partirons de l'énergie totale de l'électron dans le potentiel coulombien du proton, et nous en déduirons l'opérateur hamiltonien ; en résolvant son équation aux valeurs propres, nous trouverons que les états liés du système ne peuvent correspondre qu'à certaines énergies discrètes que nous calculerons. Nous aurons donc non seulement expliqué la quantification des niveaux de l'atome d'hydrogène, mais encore prédit les valeurs des énergies possibles, que l'on peut mesurer expérimentalement. Ces résultats, soulignons-le, seront obtenus à partir de la même loi fondamentale d'interaction que celle qu'utilise la mécanique classique dans le domaine macroscopique.

C-3. Mécanisme de la mesure

Les 4ème et 5ème postulats posent un certain nombre de problèmes de fond que nous n'aborderons pas ici, en particulier celui de comprendre l'origine de la perturbation "fondamentale" qu'entraîne l'observation d'un système quantique (*cf.* Chapitre I §§ A-2 et A-3). L'origine de ces problèmes réside dans le fait que le système étudié est traité indépendamment de l'appareil de mesure, alors que leur interaction est essentielle au cours du processus d'observation. Il faudrait en fait considérer l'ensemble du système et de l'appareil de mesure, ce qui soulève des questions délicates concernant le mécanisme détaillé de la mesure.

Nous nous contenterons de signaler que la formulation indéterministe des 4ème et 5ème postulats est liée aux problèmes que nous venons d'évoquer. Par exemple, le saut brusque d'un vecteur d'état à un autre lors de la mesure traduit la perturbation fondamentale dont nous avons parlé. Mais il est impossible de prédire ce que va être cette perturbation, puisqu'elle dépend du résultat de la mesure et qu'on ne connaît pas ce résultat à l'avance avec certitude[2].

Il convient également d'indiquer que nous ne considérons ici que des mesures idéales. Pour comprendre en quoi consiste cette notion, reprenons par exemple l'expérience du § A-3 du Chapitre I sur des photons polarisés. Il est clair que, lorsque nous admettons que tous les photons polarisés dans une certaine direction franchissent l'analyseur, nous supposons ce dernier parfait ; en pratique, évidemment, il absorbera aussi certains de ces photons qu'il devrait laisser passer. Nous ferons donc l'hypothèse, dans le cas général, que les appareils de mesure utilisés sont parfaits : cela revient à supposer que la perturbation qu'ils provoquent est due uniquement au mécanisme quantique de la mesure. Bien entendu, les appareils que l'on peut réellement construire présentent toujours des imperfections qui affectent la mesure et le système ; mais on peut, en principe, les améliorer indéfiniment et s'approcher ainsi de la limite idéale définie par les postulats que nous avons posés.

C-4. Valeur moyenne d'une observable dans un état donné

Les prédictions fournies par le 4ème postulat s'expriment en termes de probabilités. Pour les vérifier, il faudra effectuer un grand nombre de mesures dans des conditions identiques, c'est-à-dire mesurer la même grandeur sur un grand nombre de systèmes qui soient tous dans le même état quantique : si ces prédictions sont correctes, on doit constater que, sur un nombre total N d'expériences identiques, la proportion de celles qui donnent un événement donné tend, lorsque $N \longrightarrow \infty$, vers la probabilité $\mathcal{P}$ de cet événement prédite par la théorie. Une telle vérification ne peut être faite qu'à la limite où $N \longrightarrow \infty$; en pratique, N est bien sûr toujours fini, et il faut utiliser les techniques de la statistique pour interpréter les résultats obtenus.

La valeur moyenne de l'observable[3] A dans l'état $|\psi\rangle$, que nous noterons $\langle A\rangle_\psi$ ou plus simplement $\langle A\rangle$, est définie comme la moyenne des résultats obtenus en effectuant un grand nombre N de mesures de cette observable sur des systèmes tous dans l'état $|\psi\rangle$. Lorsque $|\psi\rangle$ est donné, on connaît les probabilités de trouver

2. Sauf évidemment dans les cas où l'on est sûr du résultat que l'on va trouver (probabilité égale à 1 : la mesure ne modifie pas l'état du système).

3. Nous emploierons désormais le mot "observable" pour désigner aussi bien une grandeur physique que l'opérateur associé.

tous les résultats possibles ; on peut donc prédire la valeur moyenne $\langle A\rangle_\psi$. Nous allons montrer que, si $|\psi\rangle$ est normé, $\langle A\rangle_\psi$ est donné par la formule :

$$\boxed{\langle A\rangle_\psi = \langle\psi|A|\psi\rangle} \tag{C-4}$$

Considérons d'abord le cas où le spectre de A est entièrement discret. Sur N mesures de A (le système étant chaque fois dans l'état $|\psi\rangle$), on obtiendra $\mathcal{N}(a_n)$ fois la valeur propre a_n, avec :

$$\frac{\mathcal{N}(a_n)}{N} \underset{N\longrightarrow\infty}{\longrightarrow} \mathcal{P}(a_n) \tag{C-5}$$

et :

$$\sum_n \mathcal{N}(a_n) = N \tag{C-6}$$

La valeur moyenne des résultats de ces N expériences est la somme des valeurs trouvées divisées par N (bien entendu, lorsque $\mathcal{N}$ expériences ont donné le même résultat, celui-ci apparaît $\mathcal{N}$ fois dans cette somme) ; elle est donc égale à :

$$\frac{1}{N}\sum_n a_n\,\mathcal{N}(a_n) \tag{C-7}$$

En utilisant (C-5) on voit que, lorsque $N \longrightarrow \infty$, cette valeur moyenne tend vers :

$$\langle A\rangle_\psi = \sum_n a_n\,\mathcal{P}(a_n) \tag{C-8}$$

Reportons alors dans cette formule l'expression (B-7) de $\mathcal{P}(a_n)$:

$$\langle A\rangle_\psi = \sum_n a_n \sum_{i=1}^{g_n} \langle\psi|u_n^i\rangle\,\langle u_n^i|\psi\rangle \tag{C-9}$$

Comme :

$$A|u_n^i\rangle = a_n|u_n^i\rangle \tag{C-10}$$

on peut écrire (C-9) sous la forme :

$$\begin{aligned}\langle A\rangle_\psi &= \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \langle\psi|A|u_n^i\rangle\,\langle u_n^i|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|A\left[\sum_n\sum_{i=1}^{g_n}|u_n^i\rangle\,\langle u_n^i|\right]|\psi\rangle\end{aligned} \tag{C-11}$$

Les $\{|u_n^i\rangle\}$ formant une base orthonormée de $\mathcal{E}$, l'expression entre crochets est égale à l'opérateur identité (relation de fermeture), et l'on obtient bien la formule (C-4).

Le raisonnement est tout à fait analogue dans le cas où le spectre de A est continu (nous le supposerons encore non dégénéré pour simplifier). Considérons N

expériences identiques, et appelons $\mathrm{d}\mathcal{N}(\alpha)$ le nombre d'expériences qui ont donné un résultat compris entre α et $\alpha + \mathrm{d}\alpha$; nous avons de même :

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}(\alpha)}{N} \underset{N \longrightarrow \infty}{\longrightarrow} \mathrm{d}\mathcal{P}(\alpha) \tag{C-12}$$

La valeur moyenne des résultats obtenus sera $\frac{1}{N}\int \alpha \, \mathrm{d}\mathcal{N}(\alpha)$ qui, lorsque $N \longrightarrow \infty$, tend vers :

$$\langle A \rangle_\psi = \int \alpha \, \mathrm{d}\mathcal{P}(\alpha) \tag{C-13}$$

Reportons dans (C-13) l'expression de $\mathrm{d}\mathcal{P}(\alpha)$ donnée par (B-17) :

$$\langle A \rangle_\psi = \int \alpha \, \langle \psi | v_\alpha \rangle \, \langle v_\alpha | \psi \rangle \, \mathrm{d}\alpha \tag{C-14}$$

On peut ici aussi utiliser l'équation :

$$A|v_\alpha\rangle = \alpha |v_\alpha\rangle \tag{C-15}$$

pour transformer (C-14) en :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_\psi &= \int \langle \psi | A | v_\alpha \rangle \, \langle v_\alpha | \psi \rangle \, \mathrm{d}\alpha \\ &= \langle \psi | A \left[\int \mathrm{d}\alpha \, |v_\alpha\rangle \, \langle v_\alpha| \right] |\psi\rangle \end{aligned} \tag{C-16}$$

Compte tenu de la relation de fermeture vérifiée par les états $|v_\alpha\rangle$, on retrouve la formule (C-4).

Remarques:

(i) Il ne faut pas confondre $\langle A \rangle$, moyenne sur un ensemble de mesures identiques, avec les moyennes dans le temps que l'on prend quelquefois lorsque l'on a affaire à des phénomènes dépendant du temps.

(ii) Si le ket $|\psi\rangle$ représentant l'état du système n'était pas normé, la formule (C-4) deviendrait [*cf.* remarque (i) du § B-3-b] :

$$\langle A \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \tag{C-17}$$

(iii) En pratique, pour calculer effectivement $\langle A \rangle_\psi$, on se place souvent dans une représentation déterminée. Par exemple :

$$\begin{aligned} \langle X \rangle_\psi &= \langle \psi | X | \psi \rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3 r \, \langle \psi | \mathbf{r} \rangle \, \langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3 r \, \psi^*(\mathbf{r}) \, x \, \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{C-18}$$

d'après la définition de l'opérateur X [*cf.* Chapitre II, relations (E-22)]. De même :

$$\begin{aligned}\langle P_x \rangle_\psi &= \langle \psi | P_x | \psi \rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3 p \ \overline{\psi}^*(\mathbf{p}) \, p_x \, \overline{\psi}(\mathbf{p}) \end{aligned} \tag{C-19}$$

ou encore, si l'on utilise la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$:

$$\begin{aligned}\langle P_x \rangle_\psi &= \int \mathrm{d}^3 r \ \langle \psi | \mathbf{r} \rangle \, \langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3 r \ \psi^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \tag{C-20}$$

puisque $\mathbf{P}$ est alors représenté par $\dfrac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}$ [relation (E-26) du Chapitre II].

C-5. Ecart quadratique moyen

$\langle A \rangle$ indique l'ordre de grandeur des valeurs de l'observable A lorsque le système est dans l'état $|\psi\rangle$. Cependant, cette valeur moyenne ne donne aucune idée sur la dispersion des résultats que l'on peut s'attendre à obtenir dans une mesure de A. Supposons par exemple que le spectre de A soit continu et que, pour un état $|\psi\rangle$ déterminé, la courbe représentant les variations avec α de la densité de probabilité $\rho(\alpha) = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2$ ait l'allure indiquée sur la Figure 2. Pour un système dans l'état $|\psi\rangle$, les valeurs que l'on peut trouver en mesurant A sont pratiquement comprises dans un intervalle de largeur δA contenant $\langle A \rangle$, où la quantité δA caractérise la largeur de la courbe : plus δA sera petit, plus les résultats de mesure seront concentrés autour de $\langle A \rangle$.

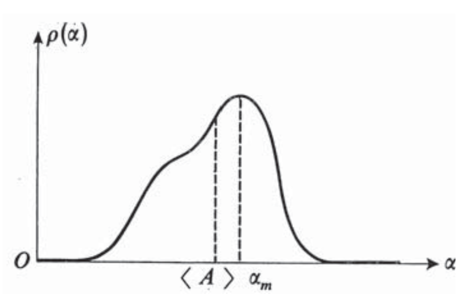


FIGURE *2 – Variations avec* α *de la densité de probabilité* $\rho(\alpha)$. *La valeur moyenne* $\langle A \rangle$ *est l'abscisse du centre de gravité de l'aire comprise sous la courbe (elle ne coïncide pas nécesairement avec l'abscisse* α_m *du maximum de la fonction).*

Comment définir, de façon générale, un nombre qui rende compte de la dispersion des résultats de mesure autour de $\langle A \rangle$? On pourrait a priori envisager de le faire de la façon suivante : pour chaque mesure, on prendrait la différence entre la valeur obtenue et $\langle A \rangle$; on calculerait ensuite la moyenne de ces écarts, en divisant leur somme par le nombre N d'expériences. Toutefois, on peut voir aisément qu'on obtiendrait alors un résultat nul ; en effet, on a évidemment :

$$\langle A - \langle A \rangle \rangle = \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0 \tag{C-21}$$

A cause de la définition même de $\langle A \rangle$, les écarts négatifs compensent en moyenne exactement les écarts positifs.

Pour éviter cette compensation, il suffit de définir ΔA de telle sorte que $(\Delta A)^2$ soit la moyenne des carrés des écarts :

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle \tag{C-22}$$

Par définition, nous introduisons donc *l'écart quadratique moyen* ΔA en posant :

$$\boxed{\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle}} \tag{C-23}$$

D'après l'expression de la valeur moyenne donnée en (C-4),on a donc :

$$\Delta A = \sqrt{\langle \psi | (A - \langle A \rangle)^2 | \psi \rangle} \tag{C-24}$$

Cette relation peut d'ailleurs être écrite de manière légèrement différente ; en effet on a :

$$\begin{aligned} \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle &= \langle (A^2 - 2\langle A \rangle A + \langle A \rangle^2) \rangle \\ &= \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle^2 + \langle A \rangle^2 \\ &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned} \tag{C-25}$$

L'écart quadratique moyen ΔA est donc aussi donné par :

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \tag{C-26}$$

Par exemple, dans le cas du spectre continu de l'observable A considérée plus haut, ΔA est donné par :

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\alpha - \langle A \rangle\right]^2 \rho(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^2 \rho(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha - \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha\, \rho(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha\right]^2 \end{aligned} \tag{C-27}$$

Si l'on applique la définition (C-23) aux observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, on peut démontrer (Complément C_{III}) en utilisant leurs relations de commutation que, quel que soit l'état $|\psi\rangle$, on a :

$$\begin{cases} \Delta X \cdot \Delta P_x \geq \hbar/2 \\ \Delta Y \cdot \Delta P_y \geq \hbar/2 \\ \Delta Z \cdot \Delta P_z \geq \hbar/2 \end{cases} \tag{C-28}$$

Autrement dit, on retrouve les relations de Heisenberg, mais avec une borne inférieure précise, qui provient de la définition précise des incertitudes.

C-6. Compatibilité des observables

C-6-a. Compatibilité et commutabilité

Considérons deux observables A et B qui commutent :

$$[A, B] = 0 \tag{C-29}$$

Nous supposerons pour simplifier que leurs deux spectres sont discrets. D'après le théorème démontré au § D-3-a du Chapitre II, il existe une base de l'espace des états constituée de kets propres communs à A et B, que nous noterons $|a_n, b_p, i\rangle$:

$$\begin{aligned} A|a_n, b_p, i\rangle &= a_n \; |a_n, b_p, i\rangle \\ B|a_n, b_p, i\rangle &= b_p \; |a_n, b_p, i\rangle \end{aligned} \tag{C-30}$$

(l'indice i permet éventuellement de distinguer les différents vecteurs qui correspondent à un même couple de valeurs propres). Donc, quels que soient a_n et b_p (choisis respectivement dans les spectres de A et B), il existe au moins un état $|a_n, b_p, i\rangle$ pour lequel une mesure de A donnera à coup sûr a_n et une mesure de B à coup sûr b_p. Les observables A et B, qui peuvent ainsi être parfaitement déterminées de façon simultanée, sont dites compatibles.

Au contraire, si A et B ne commutent pas, un état ne peut être en général[4] vecteur propre simultané de ces deux observables. Elles sont dites incompatibles.

Étudions de plus près la mesure de deux observables compatibles sur un système qui est initialement dans un état $|\psi\rangle$ (normé) quelconque. Celui-ci peut toujours s'écrire :

$$|\psi\rangle = \sum_{n,p,i} c_{n,p,i} |a_n, b_p, i\rangle \tag{C-31}$$

Supposons d'abord que nous mesurions A, puis, aussitôt après, B (avant que le système ait eu le temps d'évoluer). Calculons la probabilité $\mathcal{P}(a_n, b_p)$ d'obtenir a_n dans la première mesure et b_p dans la deuxième. On commence par mesurer A dans l'état $|\psi\rangle$; la probabilité de trouver a_n est donc :

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{p,i} |c_{n,p,i}|^2 \tag{C-32}$$

Lorsqu'on mesure ensuite B, le système n'est plus dans l'état $|\psi\rangle$, mais, si l'on a trouvé a_n, dans l'état $|\psi'_n\rangle$:

$$|\psi'_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{p,i} |c_{n,p,i}|^2}} \sum_{p,i} c_{n,p,i} |a_n, b_p, i\rangle \tag{C-33}$$

La probabilité d'obtenir b_p lorsqu'on sait que la première mesure a donné a_n vaut donc :

$$\mathcal{P}_{a_n}(b_p) = \frac{1}{\sum_{p,i} |c_{n,p,i}|^2} \sum_i |c_{n,p,i}|^2 \tag{C-34}$$

4. Il pourrait se faire que certains kets soient vecteurs propres simultanés de A et B. Mais ils ne seraient pas en nombre suffisant pour former une base, contrairement à ce qui se passe lorsque A et B commutent.

La probabilité $\mathcal{P}(a_n, b_p)$ cherchée correspond à un "événement composé" : pour qu'on soit dans un cas favorable, il faut d'abord trouver a_n puis, cette première condition étant réalisée, trouver b_p. Donc :

$$\mathcal{P}(a_n, b_p) = \mathcal{P}(a_n) \times \mathcal{P}_{a_n}(b_p) \tag{C-35}$$

En reportant dans cette formule les expressions (C-32) et (C-34), on obtient :

$$\mathcal{P}(a_n, b_p) = \sum_i |c_{n,p,i}|^2 \tag{C-36}$$

De plus, l'état du système devient, immédiatement après la deuxième mesure :

$$|\psi''_{n,p}\rangle \frac{1}{\sqrt{\sum_i |c_{n,p,i}|^2}} \sum_i c_{n,p,i} |a_n, b_p, i\rangle \tag{C-37}$$

Si donc on envisage de mesurer à nouveau soit A, soit B, on est sûr du résultat (a_n ou b_p) : $|\psi''_{n,p}\rangle$ est vecteur propre commun à A et B avec les valeurs propres a_n et b_p respectivement.

Reprenons maintenant le système dans l'état $|\psi\rangle$, et mesurons les deux observables dans l'ordre inverse (B, puis A). Quelle est la probabilité $\mathcal{P}(b_p, a_n)$ d'obtenir les mêmes résultats que ci-dessus ? Le raisonnement est le même. On a ici :

$$\mathcal{P}(b_p, a_n) = \mathcal{P}(b_p) \times \mathcal{P}_{b_p}(a_n) \tag{C-38}$$

A partir de (C-31), on voit que :

$$\mathcal{P}(b_p) = \sum_{n,i} |c_{n,p,i}|^2 \tag{C-39}$$

et que, après une mesure de B qui a donné b_p, l'état du système devient :

$$|\varphi'_p\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{n,i} |c_{n,p,i}|^2}} \sum_{n,i} c_{n,p,i} |a_n, b_p, i\rangle \tag{C-40}$$

Donc :

$$\mathcal{P}_{b_p}(a_n) = \frac{1}{\sum_{n,i} |c_{n,p,i}|^2} \sum_i |c_{n,p,i}|^2 \tag{C-41}$$

et finalement :

$$\mathcal{P}(b_p, a_n) = \sum_i |c_{n,p,i}|^2 \tag{C-42}$$

Si l'on a effectivement trouvé b_p puis a_n, le système est passé dans l'état :

$$|\varphi''_{p,n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_i |c_{n,p,i}|^2}} \sum_i |c_{n,p,i}|a_n, b_p, i\rangle \tag{C-43}$$

Lorsque deux observables sont compatibles, les prédictions physiques sont les mêmes, quel que soit l'ordre dans lequel on effectue les deux mesures (pourvu que l'intervalle de temps qui les sépare soit suffisamment court). Les probabilités d'obtenir, soit a_n puis b_p, soit b_p puis a_n, sont identiques :

$$\mathcal{P}(a_n, b_p) = \mathcal{P}(b_p, a_n) = \sum_i |c_{n,p,i}|^2 = \sum_i |\langle a_n, b_p, i|\psi\rangle|^2 \tag{C-44}$$

De plus, l'état du système immédiatement après les deux mesures est dans les deux cas (si les résultats ont été a_n et b_p pour A et B respectivement) :

$$|\psi''_{n,p}\rangle = |\varphi''_{n,p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_i |c_{n,p,i}|^2}} \sum_i c_{n,p,i}|a_n, b_p, i\rangle \tag{C-45}$$

De nouvelles mesures de A ou B redonneraient à coup sûr les mêmes valeurs.

La discussion précédente nous a donc permis d'aboutir au résultat suivant : lorsque deux observables A et B sont compatibles, la mesure de B ne fait pas perdre les informations préalables fournies par une mesure de A (et réciproquement), mais au contraire les complète ; de plus, l'ordre dans lequel on mesure les deux observables A et B est sans importance. Ce dernier point permet d'ailleurs d'envisager des mesures simultanées de A et B ; les 4ème et 5ème postulats se généralisent à de telles mesures simultanées, comme l'on peut s'en rendre compte si l'on utilise les relations (C-44) et (C-45) : au résultat $\{a_n, b_p\}$ correspondent les vecteurs propres orthonormés $|a_n, b_p, i\rangle$; à partir de là, (C-44) et (C-45) apparaissent comme des applications des postulats (B-7) et (B-30).

Au contraire, si A et B ne commutent pas, les raisonnements précédents ne sont plus valables. Pour le comprendre simplement, donnons une image où l'espace des états $\mathcal{E}$ est remplacé par l'espace des vecteurs réels à deux dimensions. Les vecteurs $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$ de la Figure 3 sont vecteurs propres de A avec les valeurs propres a_1 et a_2 respectivement ; $|v_1\rangle$ et $|v_2\rangle$ sont vecteurs propres de B avec les valeurs propres b_1 et b_2 respectivement. Chacun des deux ensembles $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle\}$ et $\{|v_1\rangle, |v_2\rangle\}$ forme une base orthonormée dans $\mathcal{E}$. Nous les représentons donc sur la Figure 3 par deux couples de vecteurs unitaires perpendiculaires. Le fait que

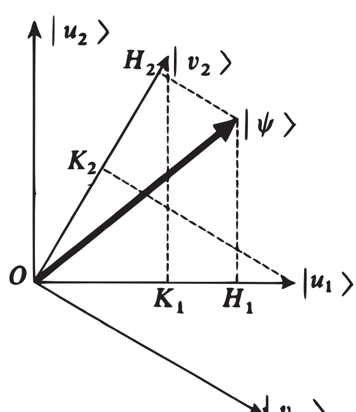


FIGURE *3 – Schéma associé à la mesure successive de deux observables A et B non compatibles. Le vecteur d'état du système est* $|\psi\rangle$ *; les vecteurs propres de A sont* $|u_1\rangle$ *et* $u_2\rangle$ *(valeurs propres* a_1 *et* a_2*) et diffèrent de ceux de B,* $|v_1\rangle$ *et* $|v_2\rangle$ *(valeurs propres* b_1 *et* b_2*).*

A et B ne commutent pas implique que ces deux couples ne coïncident pas. Le système physique étudié est initialement dans l'état $|\psi\rangle$ normé, qui est représenté sur la figure par un vecteur unitaire quelconque. Nous mesurons A, et trouvons par exemple a_1 ; le système passe dans l'état $|u_1\rangle$. Nous mesurons alors B, et trouvons

par exemple b_2 ; l'état du système devient $|v_2\rangle$:

$$|\psi\rangle \overset{(a_1)}{\Longrightarrow} |u_1\rangle \overset{(b_2)}{\Longrightarrow} |v_2\rangle \tag{C-46}$$

Si au contraire nous effectuons les mesures dans l'ordre inverse, en obtenant les mêmes résultats, le vecteur d'état évolue selon :

$$|\psi\rangle \overset{(b_2)}{\Longrightarrow} |v_2\rangle \overset{(a_1)}{\Longrightarrow} |u_1\rangle \tag{C-47}$$

L'état final du système n'est pas le même dans les deux cas. On voit aussi, d'après la Figure 3, que :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(a_1, b_2) &= |OH_1|^2 \times |OK_2|^2 \\ \mathcal{P}(b_2, a_1) &= |OH_2|^2 \times |OK_1|^2 \end{aligned} \tag{C-48}$$

Bien que $|OK_1| = |OK_2|$, en général $|OH_1| \neq |OH_2|$ et :

$$\mathcal{P}(b_2, a_1) \neq \mathcal{P}(a_1, b_2) \tag{C-49}$$

Donc : *deux observables incompatibles ne peuvent pas être mesurées simultanément.* On voit sur (C-46) et (C-47) que *la seconde mesure fait perdre l'information qu'avait fournie la première* : si par exemple, après la séquence schématisée par (C-46), on mesure à nouveau A, on n'est plus sûr du résultat, puisque $|v_2\rangle$ n'est pas vecteur propre de A. Tout le bénéfice de la première mesure de A est donc perdu.

C-6-b. Préparation d'un état

Considérons un système physique dans l'état $|\psi\rangle$, et mesurons l'observable A (dont nous supposons le spectre discret).

Si la mesure donne une valeur propre a_n non dégénérée, l'état du système immédiatement après cette mesure est le vecteur propre $|u_n\rangle$ correspondant. Dans ce cas, la connaissance du résultat de la mesure suffit à déterminer sans ambiguïté l'état du système après cette mesure ; celui-ci est le même quel que soit le ket $|\psi\rangle$ de départ. Comme nous l'avons déjà remarqué à la fin du § B-3-c, ceci tient au fait que $\dfrac{c_n}{|c_n|}|u_n\rangle$ représente physiquement le même état que $|u_n\rangle$ lui-même.

Il n'en va pas de même si la valeur propre a_n trouvée lors de la mesure est dégénérée ; dans :

$$|\psi'_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_i |c_n^i|^2}} \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle \tag{C-50}$$

les modules des coefficients c_n^i et leurs phases relatives sont significatifs (§ B-3-b-γ) ; or les c_n^i sont fixés par la donnée de l'état initial $|\psi\rangle$; l'état $|\psi'_n\rangle$ après la mesure dépend donc de $|\psi\rangle$.

Cependant, nous avons vu au § C-6-a ci-dessus que l'on peut mesurer simultanément deux observables compatibles A et B. Si le résultat (a_n, b_p) de cette mesure

combinée est tel qu'il lui correspond un seul vecteur propre $|a_n, b_p\rangle$ commun à A et B, il n'y a pas de sommation sur i dans la formule (C-37), qui devient :

$$|\psi''_{n,p}\rangle = \frac{c_{n,p}}{|c_{n,p}|}|a_n, b_p\rangle \tag{C-51}$$

Cet état est physiquement équivalent à $|a_n, b_p\rangle$. De nouveau, la donnée du résultat de la mesure fixe de façon unique l'état final du système, qui est donc indépendant du ket $|\psi\rangle$ initial.

Si à (a_n, b_p) sont associés plusieurs vecteurs propres $|a_n, b_p, i\rangle$ de A et B, on peut recommencer le raisonnement et mesurer, en même temps que A et B, une troisième observable C compatible avec chacune des deux premières. On aboutit alors à la conclusion suivante : *pour que l'état du système après une mesure soit déterminé, dans tous les cas, uniquement par le résultat obtenu, il faut que cette mesure porte sur un ensemble complet d'observables qui commutent* (§ D-3-b du Chapitre II). C'est cette propriété qui justifie physiquement l'introduction de la notion d'E.C.O.C.

Les méthodes que l'on peut utiliser pour *préparer un système dans un état quantique déterminé* sont alors analogues, dans leur principe, à celles qui permettent d'obtenir de la lumière polarisée : lorsqu'on intercale un polariseur sur un faisceau lumineux, la lumière qui en sort est polarisée suivant une direction caractéristique du polariseur et donc indépendante de l'état de polarisation à l'entrée ; on construira de même les appareils destinés à préparer un système quantique de telle sorte qu'ils ne laissent passer qu'un seul état, correspondant à une valeur propre déterminée pour chacune des observables de l'ensemble complet choisi. Nous étudierons un exemple concret de préparation d'un système quantique au Chapitre IV (§ B-1).

Remarque:

La mesure d'un E.C.O.C. ne permet de préparer que l'un quelconque des états de la base associée à cet E.C.O.C. Cependant, il suffit évidemment de changer l'ensemble d'observables pour obtenir d'autres états du système. Nous verrons explicitement sur un exemple concret, au § B-1 du Chapitre IV, qu'on peut ainsi préparer un état quelconque de l'espace $\mathcal{E}$.

D. Contenu physique de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger joue un rôle fondamental en mécanique quantique car c'est elle qui, d'après le 6ème postulat énoncé plus haut, régit l'évolution dans le temps du système physique. Nous étudions en détail dans ce § D les propriétés les plus importantes de cette équation.

D-1. Propriétés générales de l'équation de Schrödinger

D-1-a. Déterminisme dans l'évolution des systèmes physiques

L'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle \tag{D-1}$$

est du premier ordre par rapport à t. Il s'ensuit que la donnée de l'état initial $|\psi(t_0)\rangle$ suffit à déterminer $|\psi(t)\rangle$ à un instant ultérieur t quelconque. Aucun indéterminisme ne s'introduit donc dans l'évolution au cours du temps d'un système quantique. L'indéterminisme n'apparaît que lors de la mesure d'une grandeur physique, le vecteur d'état subissant alors une modification imprévisible (*cf.* 5ème postulat) ; par contre, entre deux mesures, le vecteur d'état évolue de façon parfaitement déterministe, conformément à l'équation (D-1).

D-1-b. Principe de superposition

L'équation (D-1) est linéaire et homogène. Il s'ensuit que ses solutions sont linéairement superposables.

Soient $|\psi_1(t)\rangle$ et $|\psi_2(t)\rangle$ deux solutions de (D-1). Si l'état initial du système est $|\psi(t_0)\rangle = \lambda_1|\psi_1(t_0)\rangle + \lambda_2|\psi_2(t_0)\rangle$ (où λ_1 et λ_2 sont deux constantes complexes) il lui correspond, à l'instant t, l'état $|\psi(t)\rangle = \lambda_1|\psi_1(t)\rangle + \lambda_2|\psi_2(t)\rangle$. La correspondance entre $|\psi(t_0)\rangle$ et $|\psi(t)\rangle$ est donc linéaire. Nous étudierons plus loin (Complément F_{III}) les propriétés de l'opérateur linéaire $U(t,t_0)$ qui transforme $|\psi(t_0)\rangle$ en $|\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle \tag{D-2}$$

D-1-c. Conservation de la probabilité

α. La norme du vecteur d'état reste constante

L'hermiticité de l'opérateur hamiltonien $H(t)$ qui figure dans (D-1) entraîne que le carré de la norme du vecteur d'état, $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle$, ne dépend pas de t. Montrons en effet que $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 0$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)|\right]|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle\right] \tag{D-3}$$

Or, d'après (D-1), on peut écrire :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}H(t)|\psi(t)\rangle \tag{D-4}$$

En prenant les conjugués hermitiques des deux membres de (D-4), il vient :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)| = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|H^\dagger(t) = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|H(t) \tag{D-5}$$

car $H(t)$ est hermitique (c'est une observable). En reportant (D-4) et (D-5) dans (D-3), on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle &= -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|H(t)|\psi(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|H(t)|\psi(t)\rangle \\ &= 0\end{aligned} \tag{D-6}$$

La propriété de conservation de la norme est très utile en mécanique quantique. Elle est par exemple indispensable pour interpréter le carré du module $|\psi(\mathbf{r},t)|^2$

de la fonction d'onde d'une particule sans spin comme sa densité de probabilité de présence. En effet, le fait que l'état $|\psi(t_0)\rangle$ de la particule est normé à l'instant t_0 s'exprime par la relation :

$$\langle\psi(t_0)\rangle|\psi(t_0)\rangle = \int \mathrm{d}^3r \ |\psi(\mathbf{r},t)|^2 = 1 \tag{D-7}$$

où $\psi(\mathbf{r},t_0) = \langle\mathbf{r}|\psi(t_0)\rangle$ est la fonction d'onde associée à $|\psi(t_0)\rangle$. L'égalité (D-7) signifie que la probabilité totale de trouver la particule dans tout l'espace est égale à 1. La propriété de conservation de la norme que nous venons de démontrer se traduit par l'égalité :

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \int \mathrm{d}^3r \ |\psi(\mathbf{r},t)|^2 = \langle\psi(t_0)|\psi(t_0)\rangle = 1 \tag{D-8}$$

où $|\psi(t)\rangle$ est la solution de (D-1) correspondant à l'état initial $|\psi(t_0)\rangle$. Autrement dit, l'évolution au cours du temps ne modifie pas la probabilité globale de trouver la particule dans tout l'espace, qui reste toujours égale à 1 ; on peut donc effectivement interpréter $|\psi(\mathbf{r},t)|^2$ comme une densité de probabilité.

β. *Conservation locale de la probabilité. Densité et courant de probabilité*

Dans ce paragraphe, nous allons nous limiter au cas d'un système physique constitué *d'une seule particule* (sans spin).

Dans ce cas, si $\psi(\mathbf{r},t)$ est normée,

$$\rho(\mathbf{r},t) = |\psi(\mathbf{r},t)|^2 \tag{D-9}$$

est une *densité de probabilité* : la probabilité $\mathrm{d}\mathcal{P}(\mathbf{r},t)$ de trouver à l'instant t la particule dans le volume infinitésimal d^3r situé au point $\mathbf{r}$ vaut :

$$\mathrm{d}\mathcal{P}(\mathbf{r},t) = \rho(\mathbf{r},t) \ \mathrm{d}^3r \tag{D-10}$$

Nous venons de démontrer que l'intégrale de $\rho(\mathbf{r},t)$ dans tout l'espace reste constante dans le temps (et égale à 1 si ψ est normée). Ceci n'entraîne pas que, en chaque point $\mathbf{r}$, $\rho(\mathbf{r},t)$ doive être indépendante de t. La situation est en effet analogue à celle qui existe en électromagnétisme : si, dans un système physique isolé, on a une charge répartie dans l'espace avec une densité volumique $\rho(\mathbf{r},t)$, la charge totale [c'est-à-dire l'intégrale de $\rho(\mathbf{r},t)$ dans tout l'espace] se conserve au cours du temps ; pourtant, la répartition spatiale de cette charge peut varier, ce qui donne lieu à des courants électriques.

En fait, on peut poursuivre cette analogie. La conservation globale de la charge électrique est basée sur une conservation locale : si la charge Q contenue dans un volume fixe V varie au cours du temps, c'est que la surface fermée S qui limite V est traversée par un courant électrique ; plus précisément, la variation $\mathrm{d}Q$ pendant le temps $\mathrm{d}t$ de la charge contenue dans V est égale à $-I \ \mathrm{d}t$, où I est l'intensité du courant à travers S, c'est-à-dire le flux du vecteur densité de courant $\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ sortant de S. Par un raisonnement classique d'analyse vectorielle, on exprime la conservation locale de la charge électrique sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r},t) + \mathrm{div}\mathbf{J}(\mathbf{r},t) = 0 \tag{D-11}$$

Nous allons montrer ici qu'il est possible de trouver un vecteur $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$, *courant de probabilité*, de façon à satisfaire une équation identique à (D-11) : il y a alors conservation *locale* de la probabilité. Tout se passe donc comme si l'on avait affaire à un “fluide de probabilité”, dont la densité et le mouvement sont décrits par $\rho(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$; si la probabilité de trouver la particule dans le volume (fixe) $\mathrm{d}^3 r$ autour de $\mathbf{r}$ varie au cours du temps, c'est que le courant de probabilité a un flux non nul à travers la surface limitant cet élément de volume.

Supposons d'abord que la particule étudiée soit soumise uniquement à l'action d'un potentiel scalaire $V(\mathbf{r}, t)$. Son hamiltonien est alors :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}, t) \tag{D-12}$$

et l'équation de Schrödinger s'écrit, en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ (voir Complément $\mathrm{D_{II}}$) :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t)\,\psi(\mathbf{r}, t) \tag{D-13}$$

$V(\mathbf{r}, t)$ doit être réel pour que H soit hermitique. L'équation complexe conjuguée de (D-13) est donc :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi^*(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t)\,\psi^*(\mathbf{r}, t) \tag{D-14}$$

Multiplions les deux membres de (D-13) par $\psi^*(\mathbf{r}, t)$, ceux de (D-14) par $-\psi(\mathbf{r}, t)$, et ajoutons les deux équations ainsi obtenues. Il vient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\left[\psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)\right] = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\psi^*\Delta\psi - \psi\,\Delta\psi^*\right] \tag{D-15}$$

c'est-à-dire encore :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) + \frac{\hbar}{2mi}\left[\psi^*(\mathbf{r}, t)\Delta\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\,\Delta\psi^*(\mathbf{r}, t)\right] = 0 \tag{D-16}$$

Si nous posons :

$$\begin{aligned}\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\hbar}{2mi}\left[\psi^*\boldsymbol{\nabla}\psi - \psi\,\boldsymbol{\nabla}\psi^*\right] \\ &= \frac{1}{m}\mathrm{Re}\left[\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}\psi\right)\right]\end{aligned} \tag{D-17}$$

l'égalité (D-16) se met sous la forme (D-11) ; en effet :

$$\begin{aligned}\mathrm{div}\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) &= \boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{J} \\ &= \frac{\hbar}{2mi}\left[(\boldsymbol{\nabla}\psi^*)\cdot(\boldsymbol{\nabla}\psi) + \psi^*\left(\boldsymbol{\nabla}^2\psi\right) - (\boldsymbol{\nabla}\psi)\cdot(\boldsymbol{\nabla}\psi^*) - \psi\left(\boldsymbol{\nabla}^2\psi^*\right)\right] \\ &= \frac{\hbar}{2mi}\left[\psi^*\Delta\psi - \psi\,\Delta\psi^*\right]\end{aligned} \tag{D-18}$$

Nous avons donc bien démontré l'équation de conservation locale de la probabilité et trouvé l'expression du courant de probabilité en fonction de la fonction d'onde normée $\psi(\mathbf{r}, t)$.

Remarque:
La forme du courant de probabilité (D-17) est satisfaisante physiquement. En effet, $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ apparaît comme la valeur moyenne, dans l'état $|\psi(t)\rangle$, d'un opérateur $\mathbf{K}(\mathbf{r})$ donné par :

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} [|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\mathbf{P} + \mathbf{P}|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|] \tag{D-19}$$

Or l'opérateur $|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|$ a pour valeur moyenne $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$, c'est-à-dire la densité de probabilité $\rho(\mathbf{r}, t)$, et $\dfrac{\mathbf{P}}{m}$ est l'opérateur vitesse $\mathcal{V}$; donc $\mathbf{K}$ est l'opérateur quantique construit, grâce à une symétrisation appropriée, à partir du produit de la densité de probabilité par la vitesse de la particule, ce qui correspond bien au vecteur densité de courant d'un fluide classique (il est par exemple bien connu que la densité du courant électrique associé à un fluide de particules électrisées est égal au produit de la densité volumique de charge par la vitesse de déplacement des particules).

Si la particule est plongée dans un champ électromagnétique décrit par les potentiels $U(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, on peut reprendre le raisonnement précédent à partir de l'hamiltonien (B-46). On trouve alors que, dans ce cas :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m}\mathrm{Re}\left\{\psi^* \left[\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla} - q\mathbf{A}\right] \psi\right\} \tag{D-20}$$

On voit que cette expression s'obtient, à partir de (D-17), par la même règle que pour l'hamiltonien : on remplace simplement $\mathbf{P}$ par $\mathbf{P} - q\mathbf{A}$.

Exemple de l'onde plane. Considérons une fonction d'onde de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \tag{D-21}$$

avec : $\hbar\omega = \dfrac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}$. La densité de probabilité correspondante :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |A|^2 \tag{D-22}$$

est uniforme dans tout l'espace et ne dépend pas du temps. Le calcul de $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ à partir de (D-17) ne présente pas de difficulté et conduit à :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = |A|^2 \frac{\hbar k}{m} = \rho(\mathbf{r}, t)\, \mathbf{v}_G \tag{D-23}$$

où $\mathbf{v}_G = \dfrac{\hbar\mathbf{k}}{m}$ est la vitesse de groupe associée à l'impulsion $\hbar\mathbf{k}$ (Chapitre I, § C-4). On retrouve bien que le courant de probabilité est égal au produit de la densité de probabilité par la vitesse de groupe de la particule. Dans le cas présent, ρ et $\mathbf{J}$ sont indépendants du temps : le régime d'écoulement du fluide de probabilité associé à une onde plane est un *régime permanent* (comme ρ et $\mathbf{J}$ ne dépendent pas non plus de $\mathbf{r}$, ce régime est également homogène et uniforme).

D-1-d. Evolution de la valeur moyenne d'une observable ; lien avec la mécanique classique

Soit A une observable. Si l'état $|\psi(t)\rangle$ du système est normé (et nous venons de voir que cette propriété demeure valable quel que soit t), la valeur moyenne de

l'observable A à l'instant t vaut [5] :

$$\langle A\rangle(t) = \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle \tag{D-24}$$

On voit que $\langle A\rangle(t)$ dépend de t par l'intermédiaire de $|\psi(t)\rangle$ [et de $\langle\psi(t)|$] qui évoluent au cours du temps conformément à l'équation de Schrödinger (D-4) [et (D-5)]. De plus, l'observable A peut dépendre explicitement du temps, ce qui introduit une cause supplémentaire de variation de $\langle A\rangle(t)$ avec t.

Nous nous proposons, dans ce paragraphe, d'étudier l'évolution de $\langle A\rangle(t)$ et de montrer comment cette étude permet de relier la mécanique classique et la mécanique quantique.

α. *Formule générale*

En dérivant (D-24) par rapport à t, on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)|A(t)|\psi(t)\rangle = \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)|\right] A(t)|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\, A(t)\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle\right] + \langle\psi(t)|\frac{\partial A}{\partial t}|\psi(t)\rangle \tag{D-25}$$

En utilisant (D-4) et (D-5) pour $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle$ et $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)|$, on trouve :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)|A(t)|\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\,[A(t)\,H(t) - H(t)\,A(t)]\,|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\frac{\partial A}{\partial t}|\psi(t)\rangle \tag{D-26}$$

c'est-à-dire encore :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[A, H(t)] + \langle\frac{\partial A}{\partial t}\rangle} \tag{D-27}$$

Remarque:

La valeur moyenne $\langle A\rangle$ est un nombre qui ne dépend que de t; il importe de bien voir d'où provient cette dépendance. Considérons, pour fixer les idées, le cas d'une particule sans spin. Soit $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ une grandeur classique ; en mécanique classique, $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ dépendent du temps (ils évoluent conformément aux équations de Hamilton), de sorte que $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dépend de t à la fois explicitement et implicitement, par l'intermédiaire de $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$. A la grandeur classique $\mathcal{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ correspond l'opérateur hermitique $A = \mathcal{A}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t)$ obtenu en remplaçant, dans $\mathcal{A}$, $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ par les opérateurs $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ (règles de quantification, voir § B-5). Les états propres et valeurs propres de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ et, par suite, ces observables elles-mêmes, ne dépendent plus de t. La dépendance temporelle de $\mathbf{r}$ *et* $\mathbf{p}$, qui caractérise l'évolution au cours du temps de l'état classique,

5. La notation $\langle A\rangle(t)$ signifie que la valeur moyenne $\langle A\rangle$ de A est un nombre qui dépend de t.

se trouve reportée maintenant non plus dans **R** et **P**, *mais dans le vecteur d'état quantique* $|\psi(t)\rangle$, auquel est associée en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r},t) = \langle \mathbf{r}|\psi(t)\rangle$. Dans cette représentation, la valeur moyenne de A s'écrit :

$$\langle A \rangle = \int \mathrm{d}^3 r \;\psi^*(\mathbf{r},t)\,\mathcal{A}\left(\mathbf{r},\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla},t\right)\psi(\mathbf{r},t) \tag{D-28}$$

On voit clairement que l'intégration sur $\mathbf{r}$ conduit à un nombre qui ne dépend plus que de t. Pour faire le lien avec la mécanique classique, c'est ce nombre [et non l'opérateur $\mathcal{A}(\mathbf{r},\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla},t)$] qui doit être comparé à la valeur prise par la grandeur classique $\mathcal{A}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$ à l'instant t (*cf.* § D-1-d-γ ci-dessous).

β. *Application aux observables* **R** *et* **P** *(Théorème d'Ehrenfest)*

Appliquons maintenant la formule générale (D-27) aux observables **R** et **P**. Nous considérons pour simplifier le cas d'une particule sans spin plongée dans un potentiel scalaire et stationnaire $V(\mathbf{r})$. On a alors :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \tag{D-29}$$

de sorte que l'on peut écrire :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{R}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\mathbf{R},H]\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\left[\mathbf{R},\frac{\mathbf{P}^2}{2m}\right]\rangle \tag{D-30}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{P}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\mathbf{P},H]\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\mathbf{P},V(\mathbf{R})]\rangle \tag{D-31}$$

Le commutateur qui apparaît dans (D-30) se calcule facilement à partir des relations de commutation canoniques ; on obtient :

$$\left[\mathbf{R},\frac{\mathbf{P}^2}{2m}\right] = \frac{i\hbar}{m}\mathbf{P} \tag{D-32}$$

Pour celui de la formule (D-31), il faut utiliser la généralisation suivante de la formule (B-33) [*cf.* Complément $\mathrm{B_{II}}$, formule (48)] :

$$[\mathbf{P},V(\mathbf{R})] = -i\hbar\,\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{R}) \tag{D-33}$$

où $\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{R})$ désigne l'ensemble des trois opérateurs obtenus en remplaçant $\mathbf{r}$ par $\mathbf{R}$ dans les trois composantes du gradient de la fonction $V(\mathbf{r})$. Donc :

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{R}\rangle &= \frac{1}{m}\langle \mathbf{P}\rangle \quad \text{(D-34)}\\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{P}\rangle &= -\langle \boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{R})\rangle \quad \text{(D-35)}\end{aligned}}$$

Ces deux équations sont l'expression du *théorème d'Ehrenfest.* Elles ont une forme qui rappelle les équations classiques de Hamilton-Jacobi pour une particule (Appendice III, § 3) :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{r} = \frac{1}{m}\mathbf{p} \tag{D-36a}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{p} = -\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{r}) \tag{D-36b}$$

qui se réduisent, dans ce cas simple, à l'équation bien connue de Newton :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t} = m\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{r}}{\mathrm{d}t^2} = -\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{r}) \tag{D-37}$$

γ. *Discussion du théorème d'Ehrenfest ; limite classique*

Analysons le contenu physique du théorème d'Ehrenfest, c'est-à-dire des équations (D-34) et (D-35). Nous supposerons que la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ qui décrit l'état du corpuscule est un paquet d'ondes semblable à ceux que nous avons étudiés au Chapitre I. La valeur moyenne $\langle\mathbf{R}\rangle$ représente alors un ensemble de trois nombres dépendant du temps $\{\langle X\rangle, \langle Y\rangle, \langle Z\rangle\}$; nous appellerons *centre du paquet d'ondes*[6] à l'instant t le point de coordonnées $\langle\mathbf{R}\rangle(t)$. L'ensemble de ces points correspondant aux diverses valeurs de t constitue la *trajectoire suivie par le centre du paquet d'ondes.* Rappelons cependant que, en toute rigueur, on ne peut jamais parler de trajectoire pour le corpuscule lui-même : l'état de ce dernier est en effet décrit par le paquet d'ondes tout entier, qui a forcément une certaine extension dans l'espace. On voit néanmoins que, si cette extension est faible devant les autres longueurs du problème, on pourra assimiler le paquet d'ondes à son centre ; dans ce cas limite, il ne doit plus y avoir de différence appréciable entre les descriptions quantique et classique du corpuscule.

Il est donc important de connaître la réponse à la question suivante : le mouvement du centre du paquet d'ondes obéit-il aux lois de la mécanique classique ? Cette réponse est fournie par le théorème d'Ehrenfest. L'équation (D-34) exprime que la vitesse du centre du paquet d'ondes est égale à l'impulsion moyenne de ce paquet d'ondes divisée par m. Par conséquent, le premier membre de (D-35) s'écrit $m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\langle\mathbf{R}\rangle$, de sorte que la réponse à la question précédente serait positive si le second membre de (D-35) était égal à la force classique $\mathbf{F}_{cl}$ au point où se trouve le centre du paquet d'ondes :

$$\mathbf{F}_{cl} = [-\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\langle\mathbf{R}\rangle} \tag{D-38}$$

En fait, le deuxième membre de (D-35) est égal à la valeur moyenne de la force prise sur l'ensemble du paquet d'ondes, et en général :

$$\langle\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{R})\rangle \neq [\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\langle\mathbf{R}\rangle} \tag{D-39}$$

(en d'autres termes, la valeur moyenne d'une fonction n'est pas égale à sa valeur pour la valeur moyenne de la variable). La réponse à la question posée est donc, en toute rigueur, négative.

6. Le centre et le maximum d'un paquet d'ondes sont en général distincts. Ils coïncident cependant si le paquet d'ondes a une forme symétrique (§ C-5, Fig. 2).

Remarque:

On peut se convaincre aisément de (D-39) en prenant un exemple précis. Raisonnons pour simplifier sur un modèle à une dimension et supposons que :

$$V(x) = \lambda x^n \tag{D-40}$$

où λ est une constante réelle et n un entier positif. On en déduit l'opérateur associé à $V(x)$:

$$V(X) = \lambda X^n \tag{D-41}$$

Lorsqu'on remplace $\boldsymbol{\nabla}$ par $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$, le premier membre de (D-39) devient $\lambda n\langle X^{n-1}\rangle$. Quant au deuxième membre, il est égal à :

$$\left[\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}\right]_{x=\langle X\rangle} = [\lambda n\, x^{n-1}]_{x=\langle X\rangle} = \lambda n\langle X\rangle^{n-1} \tag{D-42}$$

Or on sait bien qu'en général $\langle X^{n-1}\rangle \neq \langle X\rangle^{n-1}$: par exemple, pour $n = 3$, on a $\langle X^2\rangle \neq \langle X\rangle^2$ (puisque la différence entre ces deux quantités intervient dans le calcul de l'écart quadratique moyen ΔX).

Notons cependant que pour $n = 1$ ou 2, $\langle X^{n-1}\rangle = \langle X\rangle^{n-1}$; les deux membres de (D-39) sont alors égaux. Il en est de même d'ailleurs pour $n = 0$, auquel cas les deux membres sont nuls. Pour une particule libre ($n = 0$), plongée dans un champ de forces uniforme ($n = 1$), ou dans un puits de potentiel parabolique ($n = 2$; cas de l'oscillateur harmonique), le mouvement du centre du paquet d'ondes obéit donc rigoureusement aux lois de la mécanique classique. Nous avons d'ailleurs déjà établi ce résultat pour la particule libre ($n = 0$) au Chapitre I (*cf.* § C-4).

Bien que les deux membres de (D-39) soient en général inégaux, il existe des situations (dites quasi classiques) où la différence entre ces deux quantités est négligeable : c'est le cas lorsque le paquet d'ondes est suffisamment localisé. Pour le voir, écrivons explicitement, en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, le premier membre de cette équation :

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{R})\rangle &= \int \mathrm{d}^3r\ \psi^*(\mathbf{r},t)\ [\boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{r})]\ \ \psi(\mathbf{r},t)\\ &= \int \mathrm{d}^3r\ |\psi(\mathbf{r},t)|^2 \boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{r})\end{aligned} \tag{D-43}$$

Supposons le paquet d'ondes très localisé : de façon plus précise, $|\psi(\mathbf{r},t)|^2$ ne prend de valeurs notables que dans un domaine de dimensions très petites devant les distances sur lesquelles $V(\mathbf{r})$ varie de manière appréciable. Alors, dans ce domaine, centré autour de $\langle\mathbf{R}\rangle$, $\boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{r})$ ne varie pratiquement pas ; on peut donc, dans (D-43), remplacer $\boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{r})$ par sa valeur pour $\mathbf{r} = \langle\mathbf{R}\rangle$ et sortir cette quantité de l'intégrale, qui vaut alors 1 car $\psi(\mathbf{r},t)$ est normée. On trouve ainsi que pour des paquets d'ondes suffisamment localisés :

$$\langle \boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{R})\rangle \simeq [\boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\langle\mathbf{R}\rangle} \tag{D-44}$$

A la limite macroscopique (où les longueurs d'onde de L. de Broglie sont très petites devant les distances sur lesquelles le potentiel varie [7]), on peut former des paquets

7. Voir les ordres de grandeur des longueurs d'onde de L. de Broglie associées à un système macroscopique dans le Complément $\mathrm{A_I}$.

d'ondes suffisamment petits pour satisfaire (D-44), tout en gardant une bonne définition de l'impulsion ; le mouvement du paquet d'ondes est alors pratiquement celui d'un corpuscule classique de masse m plongé dans le potentiel $V(\mathbf{r})$. Le résultat que nous venons d'établir ainsi est très important car il permet de montrer que les équations de la mécanique classique découlent de l'équation de Schrödinger, dans certaines conditions limites satisfaites notamment pour la plupart des systèmes macroscopiques.

D-2. Cas des systèmes conservatifs

Lorsque l'hamiltonien d'un système physique ne dépend pas explicitement du temps, on dit que ce système est *conservatif*. En mécanique classique, la conséquence la plus importante d'une telle situation est la *conservation de l'énergie* au cours du temps. On dit encore que l'énergie totale du système est une *constante du mouvement*. Nous allons voir dans ce paragraphe que, en mécanique quantique également, les systèmes conservatifs possèdent des propriétés particulières importantes, outre les propriétés générales du paragraphe précédent.

D-2-a. Résolution de l'équation de Schrödinger

Considérons tout d'abord l'équation aux valeurs propres de H :

$$H|\varphi_{n,\tau}\rangle = E_n|\varphi_{n,\tau}\rangle \tag{D-45}$$

Nous supposons pour simplifier le spectre de H discret ; τ désigne l'ensemble des indices autres que n qui sont nécessaires pour caractériser un vecteur $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ unique (ces indices repéreront en général les valeurs propres d'opérateurs formant avec H un E.C.O.C.). Comme, par hypothèse, H ne dépend pas explicitement du temps, t n'intervient ni dans la valeur propre E_n, ni dans le ket propre $|\varphi_{n,\tau}\rangle$.

Nous allons montrer tout d'abord que la connaissance des E_n et des $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ permet de résoudre très simplement l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire de déterminer l'évolution au cours du temps d'un état quelconque. En effet, les $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ formant une base (H est une observable), on peut toujours, pour chaque valeur de t, développer un état $|\psi(t)\rangle$ quelconque du système sur les $|\varphi_{n,\tau}\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\tau} c_{n,\tau}(t)|\varphi_{n,\tau}\rangle \tag{D-46}$$

avec :

$$c_{n,\tau}(t) = \langle\varphi_{n,\tau}|\psi(t)\rangle \tag{D-47}$$

Comme les $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ ne dépendent pas de t, toute la dépendance temporelle de $|\psi(t)\rangle$ est contenue dans les $c_{n,\tau}(t)$. Pour calculer les $c_{n,\tau}(t)$, projetons l'équation de Schrödinger sur chacun des états $|\varphi_{n,\tau}\rangle$. Il vient [8] :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\varphi_{n,\tau}|\psi(t)\rangle = \langle\varphi_{n,\tau}|H|\psi(t)\rangle \tag{D-48}$$

8. Dans (D-48), on a fait passer $\langle\varphi_{n,\tau}|$ à droite de $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$, car $\langle\varphi_{n,\tau}|$ ne dépend pas de t.

H étant hermitique, on peut déduire de (D-45) que :

$$\langle\varphi_{n,\tau}|H = E_n\langle\varphi_{n,\tau}| \tag{D-49}$$

de sorte qu'on peut écrire (D-48) sous la forme :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}c_{n,\tau}(t) = E_n\, c_{n,\tau}(t) \tag{D-50}$$

Cette équation s'intégre immédiatement pour donner :

$$c_{n,\tau}(t) = c_{n,\tau}(t_0)\,\mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \tag{D-51}$$

Pour trouver $|\psi(t)\rangle$, connaissant $|\psi(t_0)\rangle$, on procède donc comme suit :
(i) On développe $|\psi(t_0)\rangle$ sur la base des états propres de H :

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n\sum_\tau c_{n,\tau}(t_0)|\varphi_{n,\tau}\rangle \tag{D-52}$$

$c_{n,\tau}(t_0)$ est donné par la formule habituelle :

$$c_{n,\tau}(t_0) = \langle\varphi_{n,\tau}|\psi(t_0)\rangle \tag{D-53}$$

(ii) On obtient alors $|\psi(t)\rangle$, pour t quelconque, en multipliant chaque coefficient $c_{n,\tau}(t_0)$ du développement (D-52) par $\mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$, E_n étant la valeur propre de H associée à l'état $|\varphi_{n,\tau}\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n\sum_\tau c_{n,\tau}(t_0)\,\mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|\varphi_{n,\tau}\rangle \tag{D-54}$$

Le raisonnement précédent se généralise aisément au cas où le spectre de H est continu ; la formule (D-54) devient alors, avec des notations évidentes :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_\tau\int \mathrm{d}E\; c_\tau(E,t_0)\;\mathrm{e}^{-iE(t-t_0)/\hbar}\;|\varphi_{E,\tau}\rangle \tag{D-55}$$

D-2-b. Etats stationnaires

Un cas particulier important est celui où $|\psi(t_0)\rangle$ lui-même est état propre de H. Le développement (D-52) de $|\psi(t_0)\rangle$ ne fait alors intervenir que des états propres de H de même valeur propre (par exemple E_n) :

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_\tau c_{n,\tau}(t_0)\;|\varphi_{n,\tau}\rangle \tag{D-56}$$

Dans la formule (D-56), il n'y a pas de sommation sur n, et le passage de $|\psi(t_0)\rangle$ à $|\psi(t)\rangle$ fait intervenir un seul facteur $\mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$, que l'on peut sortir de la som-

mation sur τ :

$$\begin{aligned}|\psi(t)\rangle &= \sum_{\tau} c_{n,\tau}(t_0)\ \mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\ |\varphi_{n,\tau}\rangle \\ &= \mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \sum_{\tau} c_{n,\tau}(t_0)\ |\varphi_{n,\tau}\rangle \\ &= \mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\ |\psi(t_0)\rangle \qquad \text{(D-57)}\end{aligned}$$

$|\psi(t)\rangle$ et $|\psi(t_0)\rangle$ ne diffèrent donc l'un de l'autre que par le facteur de phase *global* $\mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$. Ces deux états sont physiquement indiscernables (*cf.* discussion du § B-3-b-γ). Nous en concluons que toutes les propriétés physiques d'un système qui se trouve dans un état propre de H ne varient pas au cours du temps ; les états propres de H sont appelés pour cette raison *états stationnaires.*

Il est intéressant également de voir comment apparaît, en mécanique quantique, la conservation de l'énergie pour un système conservatif. Supposons qu'à l'instant t_0 on mesure l'énergie d'un tel système et qu'on trouve, par exemple, E_k. Immédiatement après la mesure, le système se trouve dans un état propre de H, de valeur propre E_k (postulat de réduction du paquet d'ondes). Nous venons de voir que les états propres de H sont des états stationnaires. Donc l'état du système n'évoluera plus après la première mesure et restera toujours état propre de H, de valeur propre E_k ; il s'ensuit qu'une seconde mesure de l'énergie du système, à un instant ultérieur t quelconque, donnera toujours le même résultat E_k que la première.

Remarque:

Le passage de (D-52) à (D-54) se fait en multipliant chaque coefficient $c_{n,\tau}(t_0)$ de (D-52) par $\mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$. Le fait que $\mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}$ soit un facteur de phase ne doit pas faire croire que $|\psi(t)\rangle$ et $|\psi(t_0)\rangle$ sont toujours physiquement indiscernables. En effet, le développement (D-52) fait intervenir en général *plusieurs états propres de H de valeurs propres différentes.* A ces différentes valeurs possibles de E_n correspondent des *facteurs de phase différents, ce* qui modifie les *phases relatives* des coefficients du développement du vecteur d'état et conduit, par suite, à un état $|\psi(t)\rangle$ physiquement distinct de $|\psi(t_0)\rangle$.

Ce n'est que dans le cas où une seule valeur de n intervient dans (D-52) [cas où $|\psi(t_0)\rangle$ est un état propre de H] que l'évolution dans le temps se traduit par un seul facteur de phase, qui est alors global et sans importance physique. En d'autres termes, une évolution physique dans le temps ne se produit que si l'énergie de l'état initial n'est pas connue avec certitude. Nous reviendrons plus loin sur le lien qui existe entre évolution dans le temps et incertitude en énergie (*cf.* § D-2-e).

D-2-c. Constantes du mouvement

Par définition, on appelle constante du mouvement une observable A qui ne dépend pas explicitement du temps et qui commute avec H :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial A}{\partial t} = 0 \\ \\ [A, H] = 0 \end{cases} \tag{D-58}$$

Pour un système conservatif, H lui-même est donc une constante du mouvement.

Les constantes du mouvement possèdent des propriétés importantes que nous allons maintenant démontrer.

(i) Si l'on reporte (D-58) dans la formule générale (D-27), on trouve :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A \rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \psi(t)|A|\psi(t)\rangle = 0 \tag{D-59}$$

Quel que soit l'état $|\psi(t)\rangle$ du système physique, *la valeur moyenne de* A dans cet état *n'évolue pas au cours du temps* (d'où l'appellation "constante du mouvement").

(ii) Comme A et H sont deux observables qui commutent, on peut toujours leur trouver un système de vecteurs propres communs, que nous désignerons par $\{|\varphi_{n,p,\tau}\rangle\}$:

$$\begin{aligned} H|\varphi_{n,p,\tau}\rangle &= E_n \; |\varphi_{n,p,\tau}\rangle \\ A|\varphi_{n,p,\tau}\rangle &= a_p \; |\varphi_{n,p,\tau}\rangle \end{aligned} \tag{D-60}$$

Nous supposons pour simplifier les spectres de H et A discrets ; l'indice τ repère les valeurs propres d'observables qui forment un E.C.O.C. avec H et A. Les états $|\varphi_{n,p,\tau}\rangle$, étant états propres de H, sont des états stationnaires. Si le système est, à l'instant initial, dans l'état $|\varphi_{n,p,\tau}\rangle$, il y demeurera donc indéfiniment (à un facteur de phase global près). Mais l'état $|\varphi_{n,p,\tau}\rangle$ est également état propre de A ; lorsque A est une constante du mouvement, il existe donc des états stationnaires du système physique (les états $|\varphi_{n,p,\tau}\rangle$) qui demeurent toujours, quel que soit t, états propres de A avec la même valeur propre (a_p). Les valeurs propres de A sont appelées pour cette raison de *bons nombres quantiques.*

(iii) Montrons enfin que, pour un état $|\psi(t)\rangle$ quelconque, *la probabilité de trouver la valeur propre* a_p, lorsqu'on mesure la constante du mouvement A, *ne dépend pas du temps.* En effet, on peut toujours développer $|\psi(t_0)\rangle$ sur la base $\{|\varphi_{n,p,\tau}\rangle\}$ introduite plus haut :

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n \sum_p \sum_\tau c_{n,p,\tau}(t_0) \; |\varphi_{n,p,\tau}\rangle \tag{D-61}$$

On en déduit immédiatement :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_p \sum_\tau c_{n,p,\tau}(t) \; |\varphi_{n,p,\tau}\rangle \tag{D-62}$$

avec :

$$c_{n,p,\tau}(t) = c_{n,p,\tau}(t_0) \; \mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \tag{D-63}$$

D'après le postulat de décomposition spectrale, la probabilité $\mathcal{P}(a_p, t_0)$ de trouver a_p lorsqu'on mesure A à l'instant t_0, sur le système dans l'état $|\psi(t_0)\rangle$, vaut :

$$\mathcal{P}(a_p, t_0) = \sum_n \sum_\tau |c_{n,p,\tau}(t_0)|^2 \tag{D-64}$$

De même :

$$\mathcal{P}(a_p, t) = \sum_n \sum_\tau |c_{n,p,\tau}(t)|^2 \tag{D-65}$$

Or, on voit sur (D-63) que $c_{n,p,\tau}(t)$ et $c_{n,p,\tau}(t_0)$ ont même module. Donc, $\mathcal{P}(a_p, t) = \mathcal{P}(a_p, t_0)$, ce qui démontre la propriété annoncée.

Remarque:
Si toutes les probabilités $\mathcal{P}(a_p, t_0)$ sont nulles sauf l'une d'entre elles, $\mathcal{P}(a_k, t_0)$ (qui vaut alors nécessairement 1), le système physique est, à l'instant t_0, dans un état propre de A de valeur propre a_k. Comme les $\mathcal{P}(a_p, t)$ ne dépendent pas de t, l'état du système à l'instant t reste état propre de A avec la valeur propre a_k.

D-2-d. Fréquences de Bohr d'un système. Règles de sélection

Soit B une observable quelconque du système étudié (ne commutant pas forcément avec H). La formule (D-27) nous permet de calculer la dérivée $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle B\rangle$ de la valeur moyenne de B :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle B\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[B, H]\rangle + \langle\frac{\partial B}{\partial t}\rangle \tag{D-66}$$

Pour un système conservatif, nous connaissons la forme générale (D-54) de $|\psi(t)\rangle$. Nous pouvons donc, dans ce cas, calculer explicitement $\langle\psi(t)|B|\psi(t)\rangle$ (et non pas seulement $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle B\rangle$).

L'expression hermitique conjuguée de (D-54) s'écrit (en changeant les indices de sommation) :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n'} \sum_{\tau'} c^*_{n',\tau'}(t_0)\, \mathrm{e}^{iE_{n'}(t-t_0)/\hbar}\, |\varphi_{n',\tau'}\rangle \tag{D-67}$$

On peut alors, dans $\langle\psi(t)|B|\psi(t)\rangle$, remplacer respectivement $|\psi(t)\rangle$ et $\langle\psi(t)|$ par les développements (D-54) et (D-67). On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}\langle\psi(t)|B|\psi(t)\rangle &= \langle B\rangle(t)\\ &= \sum_n \sum_\tau \sum_{n'} \sum_{\tau'} c^*_{n',\tau'}(t_0)\, c_{n,\,\tau}(t_0) \langle\varphi_{n',\tau'}|B|\varphi_{n,\tau}\rangle\, \mathrm{e}^{i(E_{n'}-E_n)(t-t_0)/\hbar}\end{aligned} \tag{D-68}$$

Nous supposerons à partir de maintenant que B ne dépend pas explicitement du temps : les éléments de matrice $\langle\varphi_{n',\tau'}|B|\varphi_{n,\tau}\rangle$ sont donc constants. La formule

(D-68) montre alors que l'évolution de $\langle B\rangle(t)$ est décrite par une série de *termes oscillants,* dont les fréquences $\frac{1}{2\pi}\frac{|E_{n'}-E_n|}{\hbar} = \left|\frac{E_{n'}-E_n}{h}\right| = \nu_{n'n}$ sont caractéristiques du système étudié, mais indépendantes de B et de l'état initial du système. Les fréquences $\nu_{n'n}$ sont appelées *fréquences de Bohr* du système. Ainsi, pour un atome, les valeurs moyennes de toutes les grandeurs atomiques (moments dipolaires électrique et magnétique, etc.) oscillent aux diverses fréquences de Bohr de l'atome ; on conçoit bien que seules ces fréquences puissent être rayonnées ou absorbées par l'atome. Cette remarque permet de comprendre intuitivement la relation de Bohr qui relie les fréquences spectrales émises ou absorbées aux différences d'énergies atomiques.

On voit aussi sur (D-68) que, si les fréquences intervenant dans le mouvement de $\langle B\rangle(t)$ sont indépendantes de B, il n'en est pas de même des *poids* respectifs de ces fréquences dans la variation de $\langle B\rangle$. En effet, chaque fréquence $\nu_{n'n}$ intervient avec une importance qui dépend des éléments de matrice $\langle\varphi_{n',\tau'}|B|\varphi_{n,\tau}\rangle$. En particulier si, pour certaines valeurs de n et n', ces éléments de matrice sont nuls, les fréquences $\nu_{n'n}$ correspondantes sont absentes du développement de $\langle B\rangle(t)$, quel que soit l'état initial du système. C'est là l'origine des *règles de sélection* qui indiquent quelles fréquences peuvent être émises ou absorbées dans des conditions données. Pour établir ces règles, il faut étudier les éléments de matrice non diagonaux ($n \neq n'$) des divers opérateurs atomiques tels que dipole électrique, magnétique, etc.

Enfin, le poids des diverses fréquences de Bohr dépend aussi de l'état initial, par l'intermédiaire de $c^*_{n',\tau'}(t_0)\,c_{n,\tau}(t_0)$. En particulier, si l'état initial est un état stationnaire d'énergie E_k, le développement de $|\psi(t_0)\rangle$ ne fait intervenir qu'une seule valeur de n ($n = k$) et $c^*_{n',\tau'}(t_0)\,c_{n,\tau}(t_0)$ ne peut être différent de zéro que pour $n = n' = k$. Dans ce cas, $\langle B\rangle$ ne dépend pas du temps.

Remarque:

On peut vérifier directement sur (D-68) que la valeur moyenne d'une constante du mouvement est toujours indépendante du temps. En effet, si B commute avec H, les éléments de matrice de B sont nuls entre deux états propres de H correspondant à des valeurs propres différentes (*cf.* Chapitre II, § D-3-a). Il s'ensuit que $\langle\varphi_{n',\tau'}|B|\varphi_{n,\tau}\rangle$ est nul pour $n' \neq n$. Les seuls termes non nuls de $\langle B\rangle$ sont alors constants.

D-2-e. Relation d'incertitude temps-énergie

Nous allons voir maintenant que, pour un système conservatif, l'évolution dans le temps est d'autant plus rapide que l'énergie du système est connue avec moins de précision. De façon plus précise, si Δt est un intervalle de temps au bout duquel le système a évolué de façon appréciable et si ΔE désigne l'incertitude en énergie, Δt et ΔE satisfont à la relation :

$$\boxed{\Delta t \cdot \Delta E \gtrsim h} \qquad \text{(D-69)}$$

Tout d'abord, si le système est dans un état propre de H, son énergie est parfaitement définie : $\Delta E = 0$. Mais nous avons vu qu'un tel état est stationnaire, c'est-à-dire n'évolue pas. On peut dire en quelque sorte que, dans ce cas, le temps

d'évolution Δt devient infini [la relation (D-69) indique effectivement que, lorsque $\Delta E = 0$, alors Δt doit être infini].

Supposons maintenant que $|\psi(t_0)\rangle$ soit une superposition linéaire de deux états propres de H, $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, de valeurs propres différentes E_1 et E_2 :

$$|\psi(t_0)\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle \tag{D-70}$$

Alors :

$$|\psi(t)\rangle = c_1\,\mathrm{e}^{-iE_1(t-t_0)/\hbar}|\varphi_1\rangle + c_2\,\mathrm{e}^{-iE_2(t-t_0)/\hbar}|\varphi_2\rangle \tag{D-71}$$

Si l'on mesure l'énergie, on trouve soit E_1, soit E_2. L'incertitude sur E est donc de l'ordre de [9] :

$$\Delta E \simeq |E_2 - E_1| \tag{D-72}$$

Considérons alors une observable quelconque B ne commutant pas avec H. La probabilité de trouver, dans une mesure de B à l'instant t, la valeur propre b_m associée au vecteur propre $|u_m\rangle$ (on suppose pour simplifier b_m non dégénérée) est donnée par :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(b_m,t) = |\langle u_m|\psi(t)\rangle|^2 &= |c_1|^2|\langle u_m|\varphi_1\rangle|^2 + |c_2|^2|\langle u_m|\varphi_2\rangle|^2 \\ &+ 2\,\mathrm{Re}\left[c_2^* c_1\,\mathrm{e}^{i(E_2-E_1)(t-t_0)/\hbar}\,\langle u_m|\varphi_2\rangle^*\langle u_m|\varphi_1\rangle\right]\end{aligned} \tag{D-73}$$

Cette égalité montre que $\mathcal{P}(b_m,t)$ oscille entre deux valeurs extrêmes à la fréquence de Bohr $\nu_{21} = \dfrac{|E_2 - E_1|}{h}$. Le temps caractéristique de l'évolution du système est donc :

$$\Delta t \simeq \frac{h}{|E_2 - E_1|} \tag{D-74}$$

et l'on a bien, en comparant avec (D-72), $\Delta E \cdot \Delta t \simeq h$.

Supposons maintenant que le spectre de H soit continu (et non dégénéré). L'état $|\psi(t_0)\rangle$ le plus général peut s'écrire :

$$|\psi(t_0)\rangle = \int \mathrm{d}E\; c(E)\; |\varphi_E\rangle \tag{D-75}$$

où $|\varphi_E\rangle$ est l'état propre de H de valeur propre E. Supposons que $|c(E)|^2$ n'ait de valeur appréciable que dans un domaine de largeur ΔE autour de E_0 (Fig. 4). L'énergie ΔE représente alors l'incertitude sur l'énergie du système. On obtient $|\psi(t)\rangle$ en utilisant (D-55) :

$$|\psi(t)\rangle = \int \mathrm{d}E\; c(E)\; \mathrm{e}^{-iE(t-t_0)/\hbar}\,|\varphi_E\rangle \tag{D-76}$$

La quantité $\mathcal{P}(b_m,t)$ introduite plus haut, et représentant la probabilité de trouver la valeur propre b_m quand on mesure l'observable B sur le système dans l'état $|\psi(t)\rangle$, vaut ici :

$$\mathcal{P}(b_m,t) = |\langle u_m|\psi(t)\rangle|^2 = \left|\int \mathrm{d}E\; c(E)\; \mathrm{e}^{-iE(t-t_0)/\hbar}\,\langle u_m|\varphi_E\rangle\right|^2 \tag{D-77}$$

9. Si on prend pour ΔE l'écart quadratique moyen défini de façon précise au § C-5, on trouve ici $\Delta E = |E_2 - E_1||c_1c_2|$. On suppose alors que $|c_1|$ et $|c_2|$ sont du même ordre de grandeur.

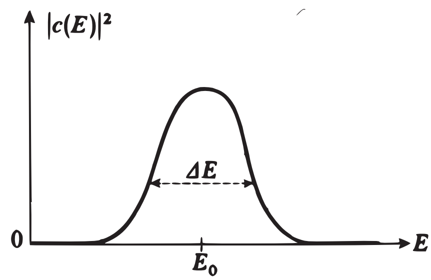


Figure 4 – *En superposant des états stationnaires $|\varphi_E\rangle$ avec des coefficients $c(E)$, on obtient un état $|\psi\rangle$ du système où l'énergie n'est pas parfaitement définie ; l'incertitude ΔE correspondante est donnée par la largeur de la courbe représentant $|c(E)|^2$. D'après la quatrième relation d'incertitude (D-69), l'évolution de l'état $|\psi(t)\rangle$ sera notable au bout d'un temps Δt tel que $\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar$.*

En général, $\langle u_m|\varphi_E\rangle$ ne varie pas rapidement avec E lorsque E varie autour de E_0. Si ΔE est suffisamment petit, on peut donc, dans l'intégrale (D-77), négliger la variation de $\langle u_m|\varphi_E\rangle$ devant celle de $c(E)$. Il est alors justifié de remplacer $\langle u_m|\varphi_E\rangle$ par $\langle u_m|\varphi_{E_0}\rangle$ et de sortir cette quantité de l'intégrale (D-77) :

$$\mathcal{P}(b_m, t) \simeq |\langle u_m|\varphi_{E_0}\rangle|^2 \left| \int \mathrm{d}E \; c(E) \; \mathrm{e}^{-iE(t-t_0)/\hbar} \right|^2 \tag{D-78}$$

Si cette approximation est valable, on voit ainsi que $\mathcal{P}(b_m, t)$ est, à un coefficient près, le carré du module de la transformée de Fourier de $c(E)$. D'après les propriétés de la transformée de Fourier (*cf.* Appendice I, § 2-b), la largeur en t de $\mathcal{P}(b_m, t)$, c'est-à-dire précisément Δt, est donc reliée à la largeur ΔE de $|c(E)|^2$ par la relation (D-69).

Remarque:

On peut établir directement (D-69) pour un paquet d'ondes libres à une dimension. A l'incertitude en impulsion Δp de ce paquet d'ondes, on peut associer une incertitude en énergie $\Delta E = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}p}\Delta p$. Comme $E = \hbar\omega$ et $p = \hbar k$, on a $\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}p} = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = v_G$, où v_G est la vitesse de groupe du paquet d'ondes (Chapitre I, § C-4). Par suite :

$$\Delta E = v_G \, \Delta p \tag{D-79}$$

Par ailleurs, le temps d'évolution Δt caractéristique du paquet d'ondes est le temps mis par ce paquet d'ondes pour "défiler", à la vitesse v_G, en un point de l'espace. Si Δx est l'extension spatiale du paquet d'ondes, on a donc :

$$\Delta t \simeq \frac{\Delta x}{v_G} \tag{D-80}$$

On en déduit, en combinant (D-79) et (D-80) :

$$\Delta E \cdot \Delta t \; \simeq \Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar \tag{D-81}$$

La relation (D-69) est souvent appelée *quatrième relation d'incertitude de Heisenberg.* Elle se distingue cependant très nettement des trois autres relations d'incertitude relatives aux trois composantes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ [formules (14) du Complément $\mathrm{F_I}$]. En effet, dans (D-69), seule l'énergie est une grandeur physique comme $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$; au contraire, *t est un paramètre,* auquel n'est associé en mécanique quantique aucun opérateur.

E. Principe de superposition et prévisions physiques

Il nous reste maintenant à examiner le contenu physique du premier postulat, selon lequel les états d'un système physique appartiennent à un espace vectoriel, et sont par suite linéairement superposables.

L'une des conséquences importantes du premier postulat, lorsqu'on le combine aux autres, est l'apparition d'effets d'interférence tels que ceux qui ont conduit à la dualité onde-corpuscule (Chapitre I). La compréhension de ces phénomènes repose sur la notion d'amplitude de probabilité que nous allons nous efforcer de préciser ici en nous appuyant sur quelques exemples simples.

E-1. Amplitude de probabilité et effets d'interférence

E-1-a. Signification physique d'une superposition linéaire d'états

α. *Différence entre superposition linéaire et mélange statistique*

Soient $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ deux états normés et orthogonaux :

$$\begin{aligned} \langle\psi_1|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\psi_2\rangle &= 1 \\ \langle\psi_1|\psi_2\rangle &= 0 \end{aligned} \tag{E-1}$$

($|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ seront par exemple deux états propres d'une même observable B associés à deux valeurs propres différentes b_1 et b_2).

Si le système physique est dans l'état $|\psi_1\rangle$, on peut calculer toutes les prévisions concernant les résultats de mesure d'une observable A donnée. Par exemple, si $|u_n\rangle$ est le vecteur propre (normé) de A correspondant à la valeur propre a_n (supposée non dégénérée), la probabilité $\mathcal{P}_1(a_n)$ de trouver a_n lorsqu'on mesure A sur le système dans l'état $|\psi_1\rangle$ vaut :

$$\mathcal{P}_1(a_n) = |\langle u_n|\psi_1\rangle|^2 \tag{E-2}$$

On peut définir une quantité analogue $\mathcal{P}_2(a_n)$ pour l'état $|\psi_2\rangle$:

$$\mathcal{P}_2(a_n) = |\langle u_n|\psi_2\rangle|^2 \tag{E-3}$$

Considérons maintenant un état normé $|\psi\rangle$ qui est une *superposition linéaire* de $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle \\ |\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2 &= 1 \end{aligned} \tag{E-4}$$

On dit alors souvent que, lorsque le système est dans l'état $|\psi\rangle$, on a une probabilité $|\lambda_1|^2$ de le trouver dans l'état $|\psi_1\rangle$ et une probabilité $|\lambda_2|^2$ de le trouver dans l'état $|\psi_2\rangle$. La signification précise de cette manière de dire est la suivante : $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ étant deux vecteurs propres (supposés ici normés) de l'observable B correspondant à des valeurs propres différentes b_1 et b_2, la probabilité de trouver b_1 lors d'une mesure de B est $|\lambda_1|^2$, celle de trouver b_2, $|\lambda_2|^2$.

Ceci pourrait faire croire, à tort comme nous allons le voir, qu'un état tel que (E-4) est un *mélange statistique* des états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ avec des poids $|\lambda_1|^2$ et $|\lambda_2|^2$. En d'autres termes, si l'on considère un grand nombre N de systèmes identiques,

tous dans l'état (E-4), on pourrait s'imaginer qu'il y a équivalence totale entre cet ensemble de N systèmes dans l'état $|\psi\rangle$ et un autre ensemble comportant $N\ |\lambda_1|^2$ systèmes dans l'état $|\psi_1\rangle$ et $N\ |\lambda_2|^2$ systèmes dans l'état $|\psi_2\rangle$. Une telle interprétation de l'état $|\psi\rangle$ est erronée, et conduit *à des prévisions physiques inexactes*.

Supposons en effet que nous cherchions à calculer la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$ de trouver la valeur propre a_n lorsqu'on mesure l'observable A sur le système dans l'état $|\psi\rangle$ donné par (E-4). Si nous interprétons l'état $|\psi\rangle$ comme un mélange statistique des états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ avec des poids $|\lambda_1|^2$ et $|\lambda_2|^2$, alors $\mathcal{P}(a_n)$ doit s'obtenir comme la somme pondérée des probabilités $\mathcal{P}_1(a_n)$ et $\mathcal{P}_2(a_n)$ calculées plus haut [formules (E-2) et (E-3)] :

$$\mathcal{P}(a_n) \stackrel{?}{=} |\lambda_1|^2\mathcal{P}_1(a_n) + |\lambda_2|^2\mathcal{P}_2(a_n) \tag{E-5}$$

En fait, les postulats de la mécanique quantique indiquent sans ambiguïté comment calculer $\mathcal{P}(a_n)$. L'expression correcte de cette probabilité est :

$$\mathcal{P}(a_n) = |\langle u_n|\psi\rangle|^2 \tag{E-6}$$

$\mathcal{P}(a_n)$ est donc le carré du module de *l'amplitude de probabilité* $\langle u_n|\psi\rangle$. D'après (E-4), cette amplitude est la somme de deux termes :

$$\langle u_n|\psi\rangle = \lambda_1\langle u_n|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle u_n|\psi_2\rangle \tag{E-7}$$

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(a_n) &= |\lambda_1\langle u_n|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle u_n|\psi_2\rangle|^2 \\ &= |\lambda_1|^2|\langle u_n|\psi_1\rangle|^2 + |\lambda_2|^2|\langle u_n|\psi_2\rangle|^2 \\ &\quad + 2\,\mathrm{Re}\,\{\lambda_1\lambda_2^*\,\langle u_n|\psi_1\rangle\,\langle u_n|\psi_2\rangle^*\}\end{aligned} \tag{E-8}$$

Compte tenu de (E-2) et (E-3), l'expression correcte de $\mathcal{P}(a_n)$ s'écrit donc :

$$\mathcal{P}(a_n) = |\lambda_1|^2\mathcal{P}_1(a_n) + |\lambda_2|^2\mathcal{P}_2(a_n) + 2\,\mathrm{Re}\,\{\lambda_1\lambda_2^*\,\langle u_n|\psi_1\rangle\,\langle u_n|\psi_2\rangle^*\} \tag{E-9}$$

Ce résultat est différent de celui de la formule (E-5).

Il est donc faux de considérer $|\psi\rangle$ comme un mélange statistique d'états : une telle interprétation fait perdre tous les *effets d'interférence* contenus dans le double produit de la formule (E-9). On voit que les modules de λ_1 et λ_2 ne sont pas seuls à jouer un rôle ; la phase relative [10] de λ_1 et λ_2 est tout aussi importante, puisqu'elle intervient explicitement, par l'intermédiaire de $\lambda_1\lambda_2^*$, dans les prévisions physiques.

β. *Illustration sur un exemple concret*

Considérons des photons se propageant le long de Oz, et dont l'état de polarisation est représenté par le vecteur unitaire (Fig. 5) :

$$\mathbf{e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y) \tag{E-10}$$

10. La multiplication de $|\psi\rangle$ par un facteur de phase *global* $\mathrm{e}^{i\theta}$ revient à changer λ_1 et λ_2 en $\lambda_1\,\mathrm{e}^{i\theta}$ et $\lambda_2\,\mathrm{e}^{i\theta}$. On vérifie sur (E-9) qu'une telle opération ne modifie pas les prévisions physiques, qui ne dépendent que de $|\lambda_1|^2$, $|\lambda_2|^2$ et $\lambda_1\lambda_2^*$.

Cet état est une superposition linéaire des deux états de polarisation orthogonaux $\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_y$. Il représente de la lumière polarisée linéairement à 45° de $\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_y$. Il serait absurde de considérer que N photons dans l'état $\mathbf{e}$ sont équivalents à $N \times \left|\frac{1}{\sqrt{2}}\right|^2 = \frac{N}{2}$ photons dans l'état $\mathbf{e}_x$ et $N \times \left|\frac{1}{\sqrt{2}}\right|^2 = \frac{N}{2}$ photons dans l'état $\mathbf{e}_y$. Si l'on interpose en effet sur le trajet du faisceau un analyseur dont l'axe $\mathbf{e}'$ est perpendiculaire à $\mathbf{e}$, on sait qu'*aucun* des N photons dans l'état $\mathbf{e}$ ne franchira cet analyseur. Au contraire, pour le mélange statistique $\left\{\frac{N}{2}\right.$ photons dans l'état $\mathbf{e}_x$, $\frac{N}{2}$ photons dans l'état $\left.\mathbf{e}_y\right\}$, la moitié des photons franchiraient l'analyseur.

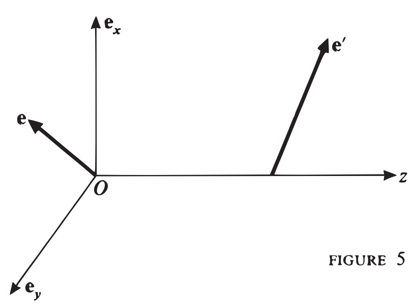


FIGURE 5 – *Expérience simple illustrant la différence entre une superposition linéaire et un mélange statistique d'états : si tous les photons incidents sont dans l'état de polarisation :*

$$\mathbf{e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)$$

aucun d'eux ne franchit un analyseur d'axe $\mathbf{e}'$ perpendiculaire à $\mathbf{e}$; en revanche, si l'on avait un mélange statistique (en proportions égales) de photons polarisés, soit le long de $\mathbf{e}_x$, soit le long de $\mathbf{e}_y$ (lumière naturelle), la moitié d'entre eux franchirait l'analyseur.

Sur cet exemple concret, on voit clairement la différence physique entre une superposition linéaire telle que (E-10), associée à de la *lumière polarisée* à 45° de $\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_y$, et un mélange statistique en proportions égales des états $\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_y$, associé à de la *lumière naturelle* (faisceau non polarisé).

On peut également se rendre compte de l'importance de la phase relative des coefficients du développement du vecteur d'état. Considérons en effet les quatre

états :

$$\mathbf{e}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y) \tag{E-11}$$

$$\mathbf{e}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y) \tag{E-12}$$

$$\mathbf{e}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y) \tag{E-13}$$

$$\mathbf{e}_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y) \tag{E-14}$$

qui ne différent que par la phase relative des coefficients (cette phase vaut respectivement 0, π, $+\frac{\pi}{2}$ et $-\frac{\pi}{2}$). Ces quatre états sont bien différents physiquement : les deux premiers représentent de la lumière polarisée linéairement le long des bissectrices de $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)$; les deux derniers représentent de la lumière polarisée circulairement (droite et gauche respectivement).

E-1-b. Sommation sur les états intermédiaires

α. Prédiction des résultats de mesure dans deux expériences simples

(*i*) *Expérience 1.* Supposons qu'à un instant donné on ait mesuré sur un système physique l'observable A et qu'on ait trouvé la valeur propre a, non dégénérée. Si $|u_a\rangle$ est le vecteur propre associé à a, le système physique se trouve, immédiatement après la mesure, dans l'état $|u_a\rangle$.

Avant que le système ait eu le temps d'évoluer, on mesure une autre observable C qui ne commute pas avec A. Utilisant les notations introduites au § C-6-a, nous désignons par $\mathcal{P}_a(c)$ la probabilité pour que cette deuxième mesure donne le résultat c. Immédiatement avant la mesure de C, le système est dans l'état $|u_a\rangle$. Donc, si $|v_c\rangle$ est le vecteur propre de C associé à la valeur propre c (supposée non dégénérée), les postulats de la mécanique quantique nous permettent d'affirmer que :

$$\mathcal{P}_a(c) = |\langle v_c|u_a\rangle|^2 \tag{E-15}$$

(ii) Expérience 2. Nous envisageons maintenant une *autre* expérience, où l'on mesure successivement et très rapidement trois observables A, B, C qui ne commutent pas entre elles (le temps qui sépare deux mesures est trop court pour que le système ait le temps d'évoluer entre ces deux mesures). Désignons par $\mathcal{P}_a(b,c)$ la probabilité pour que, le résultat de la première mesure étant a, ceux de la deuxième puis de la troisième soient respectivement b et c. $\mathcal{P}_a(b,c)$ est égal au produit de $\mathcal{P}_a(b)$ (probabilité pour que, la mesure de A ayant donné a, celle de B donne b) par $\mathcal{P}_b(c)$ (probabilité pour que, la mesure de B ayant donné b, celle de C donne c) :

$$\mathcal{P}_a(b,c) = \mathcal{P}_a(b)\ \mathcal{P}_b(c) \tag{E-16}$$

Si l'on suppose que toutes les valeurs propres de B sont non dégénérées, et si l'on désigne par $|w_b\rangle$ les vecteurs propres correspondants, il vient [en utilisant pour $\mathcal{P}_a(b)$ et $\mathcal{P}_b(c)$ des formules analogues à (E-15)] :

$$\mathcal{P}_a(b,c) = |\langle v_c|w_b\rangle|^2\ \langle w_b|u_a\rangle|^2 \tag{E-17}$$

β. *Différence fondamentale entre les deux expériences*

Dans les deux expériences, l'état du système après la mesure de l'observable A est $|u_a\rangle$ (le rôle de cette mesure étant de fixer cet état initial), puis devient $|v_c\rangle$ après la dernière mesure, celle de l'observable C ($|v_c\rangle$ sera appelé pour cette raison "état final"). Il est possible dans les deux cas de décomposer l'état du système juste avant la mesure de C sur les vecteurs propres $|w_b\rangle$ de B, et de dire qu'entre l'état $|u_a\rangle$ et l'état $|v_c\rangle$, le système "peut passer" par plusieurs "états intermédiaires" $|w_b\rangle$ différents ; chacun de ces états intermédiaires définit un "chemin" possible entre l'état initial $|u_a\rangle$ et l'état final $|v_c\rangle$ (Fig. 6).

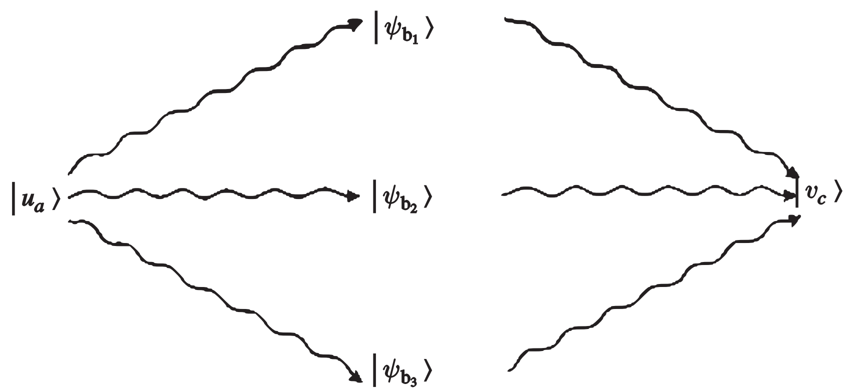


FIGURE 6 – *Différents "chemins" possibles pour le vecteur d'état du système, lorsque ce dernier évolue librement (sans subir de mesure) entre l'état initial $|u_a\rangle$ et l'état final $|v_c\rangle$; il faut dans ce cas ajouter les amplitudes de probabilité associées à ces divers chemins, et non les probabilités.*

La différence entre les deux expériences décrites ci-dessus est la suivante : dans la première, on ne détermine pas expérimentalement le chemin par lequel le système est passé de l'état $|u_a\rangle$ à l'état $|v_c\rangle$ [on mesure seulement la probabilité $\mathcal{P}_a(c)$ pour que, partant de $|u_a\rangle$, il aboutisse à $|v_c\rangle$] ; par contre, on détermine ce chemin dans la seconde expérience, grâce à la mesure de l'observable B [qui permet d'obtenir la probabilité $\mathcal{P}_a(b,c)$ pour que le système, partant de $|u_a\rangle$, passe par un état intermédiaire $|w_b\rangle$ donné et aboutisse finalement à $|v_c\rangle$].

On pourrait alors être tenté, pour établir un lien entre $\mathcal{P}_a(c)$ et $\mathcal{P}_a(b,c)$, de faire le raisonnement suivant : dans l'expérience 1, le système est "libre de passer" par tous les états intermédiaires $|w_b\rangle$; il semblerait donc que la probabilité globale $\mathcal{P}_a(c)$ doive être égale à la somme de toutes les probabilités $\mathcal{P}_a(b,c)$ associées à chacun des "chemins" possibles. Ne peut-on alors écrire :

$$\mathcal{P}_a(c) \stackrel{?}{=} \sum_b \mathcal{P}_a(b,c) \tag{E-18}$$

Comme nous allons le voir, *cette formule est fausse.* En effet, revenons à la formule exacte (E-15) qui donne $\mathcal{P}_a(c)$; dans cette formule intervient l'amplitude

de probabilité $\langle v_c|u_a\rangle$ que nous pouvons écrire, en utilisant la relation de fermeture sur les états $|w_b\rangle$:

$$\langle v_c|u_a\rangle = \sum_b \langle v_c|w_b\rangle \langle w_b|u_a\rangle \tag{E-19}$$

Reportons alors cette expression dans (E-15) :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_a(c) &= \left|\sum_b \langle v_c|w_b\rangle \langle w_b|u_a\rangle\right|^2 \\ &= \sum_b |\langle v_c|w_b\rangle|^2 \; |\langle w_b|u_a\rangle|^2 \\ &\quad + \sum_b \sum_{b'\neq b} \langle v_c|w_b\rangle \langle w_b|u_a\rangle \langle v_c|w_{b'}\rangle^* \langle w_{b'}|u_a\rangle^*\end{aligned} \tag{E-20}$$

En utilisant (E-17), nous obtenons donc :

$$\mathcal{P}_a(c) = \sum_b \mathcal{P}_a(b,c) + \sum_b \sum_{b'\neq b} \langle v_c|w_b\rangle \langle w_b|u_a\rangle \langle v_c|w_{b'}\rangle^* \langle w_{b'}|u_a\rangle^* \tag{E-21}$$

Cette égalité permet de comprendre pourquoi la formule (E-18) est fausse : en effet, dans (E-18) manquent tous les “termes croisés” qui apparaissent dans le carré du module de la somme (E-19). Tous les *effets d'interférence entre les différents chemins possibles* sont donc oubliés dans (E-18).

Si donc l'on veut établir un lien entre les deux expériences, nous voyons qu'il est indispensable de raisonner sur les amplitudes de probabilité : *lorsqu'on ne détermine pas expérimentalement par quel état intermédiaire le système est passé, il faut sommer les amplitudes de probabilité, et non les probabilités.*

L'erreur de raisonnement qui conduit à la relation fausse (E-18) apparaît d'ailleurs clairement si l'on applique correctement le cinquième postulat (réduction du paquet d'ondes). En effet, dans la deuxième expérience, la mesure de l'observable B ne peut se faire, d'après ce postulat, qu'en perturbant le système étudié, de sorte que pendant la mesure son vecteur d'état subit une variation brutale (projection sur un des états $|w_b\rangle$) ; c'est cette perturbation inévitable qui est responsable de la disparition des effets d'interférence. Dans la première expérience, au contraire, il est en toute rigueur faux de dire que le système physique “passe par l'un ou l'autre des états $|w_b\rangle$” ; il serait plus exact de dire qu'il passe à la fois par tous les états $|w_b\rangle$.

Remarques:

(i) La discussion qui précède rappelle en tous points celle du § A-2-a du Chapitre I concernant l'expérience des franges d'Young. Pour déterminer la probabilité pour qu'un photon issu de la source arrive en un point donné M de l'écran, il faut d'abord calculer le champ électrique total en M. Le champ électrique joue dans ce problème le rôle d'une amplitude de probabilité. Lorsqu'on ne cherche pas à déterminer par quelle fente le photon passe, ce sont les champs électriques rayonnés par les deux fentes, et non leurs intensités, qu'il faut sommer pour obtenir le champ total en

M (dont le carré donne la probabilité cherchée). Autrement dit, le champ rayonné par une des fentes au point M représente l'amplitude pour qu'un photon, issu de la source, passe par cette fente avant d'arriver en M.

(*ii*) On peut aisément s'affranchir de l'hypothèse d'après laquelle les mesures de A et C dans l'expérience 1, et de A, B, C dans l'expérience 2, sont très rapprochées dans le temps. Si le système a le temps d'évoluer entre deux de ces mesures, il suffit d'utiliser l'équation de Schrödinger pour déterminer la modification de l'état du système due à cette évolution [*cf.* Complément F_{III}, remarque *(ii)* du § 2].

E-1-c. Conclusion : Importance de la notion d'amplitude de probabilité

Les deux exemples étudiés dans les §§ E-1-a et E-1-b précédents mettent en évidence l'importance de la notion d'amplitude de probabilité. Les formules (E-5) et (E-18) ainsi que les raisonnements qui y conduisent sont incorrects, car on cherche à calculer directement une probabilité sans passer au préalable par l'amplitude de probabilité correspondante. Dans les deux cas, l'expression correcte (E-8) ou (E-20) se présente sous la forme du *carré d'une somme* (plus exactement du carré du module de cette somme) alors que la formule fausse (E-5) ou (E-18) ne contient qu'une *somme de carrés* (tous les termes croisés, responsables des effets d'interférence, y sont oubliés).

Nous retiendrons donc des discussions précédentes les idées suivantes :

(*i*) Les prédictions probabilistes de la théorie quantique s'obtiennent toujours à partir *d'amplitudes de probabilité* dont on prend le module au carré.

(*ii*) Lorsque, dans une expérience déterminée, on ne cherche pas à effectuer une mesure à un stade intermédiaire, il ne faut jamais raisonner sur les probabilités des divers résultats que l'on aurait pu obtenir dans une telle mesure, mais sur leurs amplitudes de probabilité.

(*iii*) Le fait que les états d'un système physique sont linéairement superposables entraîne qu'une amplitude de probabilité se présente souvent sous la forme d'une somme d'amplitudes partielles ; la probabilité correspondante est alors égale au carré du module d'une somme de termes, et *les diverses amplitudes partielles interfèrent entre elles.*

E-2. Cas où plusieurs états peuvent être associés au même résultat de mesure

Au paragraphe précédent, nous avons souligné et illustré le fait que, dans certains cas, la probabilité d'un événement est donnée par les postulats de la mécanique quantique sous la forme du *carré d'une somme* de termes (plus exactement, il s'agit du carré du module d'une telle somme). Or l'énoncé du quatrième postulat [formule (B-7)] fait intervenir une *somme de carrés* (somme de modules au carré) lorsque le résultat de mesure dont on cherche la probabilité est associé à une valeur propre dégénérée. Il est important de bien comprendre que ces deux règles ne sont pas contradictoires, et qu'au contraire elles se complètent : chaque terme de la somme des carrés (B-7) peut en effet être lui-même le carré d'une somme. C'est ce que nous allons en premier lieu nous attacher à préciser dans ce paragraphe. Cette discussion nous permettra en même temps de compléter l'énoncé des postulats : nous étudierons des appareils de mesure dont la précision n'est pas infinie (ce qui

est bien sûr toujours le cas dans la réalité) et verrons comment on calcule alors les prédictions théoriques concernant les résultats possibles ; nous étendrons enfin au cas des spectres continus le cinquième postulat de réduction du paquet d'ondes.

E-2-a. Valeurs propres dégénérées

Dans les exemples que nous avons traités au § E-1, nous avons toujours supposé que les résultats des diverses mesures envisagées étaient des valeurs propres simples des observables correspondantes. Cette hypothèse était destinée à simplifier ces exemples de façon que l'origine des effets d'interférence apparaisse aussi clairement que possible.

Considérons maintenant une valeur propre dégénérée a_n d'une observable A. Les états propres associés à a_n forment un sous-espace vectoriel de dimension g_n, dans lequel on peut choisir une base orthonormée $\{|u_n^i\rangle; i = 1, 2, ..., g_n\}$.

La discussion du § C-6-b montre qu'il ne suffit pas de savoir qu'une mesure de A a donné a_n pour connaître l'état du système physique après cette mesure. Nous dirons que *plusieurs états finals peuvent être associés au même résultat* a_n : si l'état initial (c'est-à-dire l'état avant la mesure) est donné, l'état final après la mesure est parfaitement déterminé ; mais, si l'on change d'état initial, on aboutit en général à un état final différent (pour le même résultat de mesure a_n). Tous les états finals associés à a_n sont des combinaisons linéaires des g_n vecteurs orthonormés $|u_n^i\rangle$, avec $i = 1, 2, ..., g_n$.

La formule (B-7) indique sans ambiguïté comment trouver la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$ pour qu'une mesure de A sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ donne le résultat a_n : on choisit une base orthonormée, par exemple $\{|u_n^i\rangle;\ i = 1, 2, ..., g_n\}$, dans le sous-espace propre correspondant à a_n ; on calcule la probabilité $|\langle u_n^i|\psi\rangle|^2$ de trouver le système dans chacun des états de cette base ; $\mathcal{P}(a_n)$ est alors la somme de ces g_n probabilités. Cependant, il ne faut pas oublier que chaque probabilité $|\langle u_n^i|\psi\rangle|^2$ peut être le carré du module d'une somme de termes. En effet, reprenons par exemple le cas envisagé au § E-1-a-α, et supposons maintenant que la valeur propre a_n de l'observable A, pour laquelle on cherche à calculer la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$, soit dégénérée d'ordre g_n. La formule (E-6) est alors remplacée par :

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i|\psi\rangle|^2 \tag{E-22}$$

avec :

$$\langle u_n^i|\psi\rangle = \lambda_1 \langle u_n^i|\psi_1\rangle + \lambda_2 \langle u_n^i|\psi_2\rangle \tag{E-23}$$

La discussion du § E-1-a-α reste valable pour chacun des termes de la somme dans la formule (E-22) : $|\langle u_n^i|\psi\rangle|^2$, qui est obtenu à partir de (E-23), est le carré d'une somme ; $\mathcal{P}(a_n)$ est ensuite la somme de ces carrés. On généraliserait de même les considérations du § E-1-b au cas où les valeurs propres des observables mesurées sont dégénérées.

Avant de résumer les discussions précédentes, nous allons étudier une autre situation importante où plusieurs états finals sont associés au même résultat de mesure.

E-2-b. Appareils de mesure insuffisamment sélectifs

α. *Définition*

Supposons que, pour mesurer l'observable A sur un système physique donné, nous disposions d'un appareil fonctionnant de la manière suivante :

(*i*) Cet appareil ne peut donner que deux réponses différentes [11] que, par commodité de langage, nous désignerons par "oui" et "non ".

(*ii*) Si le système est dans un état propre de A dont la valeur propre appartient à un intervalle donné Δ de l'axe réel, la réponse est "oui" à coup sûr ; il en est de même si l'état du système est une combinaison linéaire quelconque d'états propres de A associés à des valeurs propres appartenant toutes à Δ.

(*iii*) Si l'état du système est un état propre de A dont la valeur propre est extérieure à Δ, ou une combinaison linéaire quelconque de tels états propres, la réponse est sûrement "non".

Δ caractérise donc le pouvoir de résolution de l'appareil de mesure considéré. S'il n'existe qu'une valeur propre a_n de A dans l'intervalle Δ, tout se passe comme si cette résolution était infinie ; lorsque le système est dans un état quelconque, la probabilité $\mathcal{P}$(oui) d'obtenir la réponse "oui" est égale à la probabilité de trouver a_n dans une mesure de A ; la probabilité $\mathcal{P}$(non) d'obtenir "non" est évidemment égale à $1 - \mathcal{P}$(oui). Si, par contre, Δ contient plusieurs valeurs propres de A, l'appareil n'a pas une résolution suffisante pour distinguer entre ces diverses valeurs propres : nous dirons qu'il est *insuffisamment sélectif*. Nous allons voir comment calculer $\mathcal{P}$(oui) et $\mathcal{P}$(non) dans ce cas.

Pour pouvoir étudier la perturbation apportée par une telle mesure à l'état du système, nous allons ajouter l'hypothèse suivante : l'appareil laisse passer sans les perturber les états propres de A associés aux valeurs propres de l'intervalle Δ (ainsi que toute combinaison linéaire de ces états propres), alors qu'il "bloque" les états propres de A associés aux valeurs propres du complémentaire de Δ (ainsi que toutes leurs combinaisons linéaires). L'appareil se comporte donc comme un filtre parfait pour tous les états associés à Δ.

β. *Exemple*

La plupart des appareils de mesure utilisés dans la pratique sont insuffisamment sélectifs. Pour mesurer par exemple l'abscisse d'un électron se propageant dans la direction de l'axe Oz, on peut (Fig. 7) disposer dans le plan xOy (Oy est perpendiculaire au plan de la figure) une plaque percée d'une fente dont l'axe est parallèle à Oy et dont les bords ont pour abscisses x_1 et x_2. On voit alors que tout paquet d'ondes entièrement compris entre les plans $x = x_1$ et $x = x_2$ (superposition d'états propres de X de valeurs propres x contenues dans l'intervalle $[x_1, x_2]$) passera dans la région située à droite de la fente (réponse oui) ; il ne subira dans ce cas aucune modification. Au contraire, tout paquet d'ondes situé au-dessous du plan $x = x_1$ ou au-dessus du plan $x = x_2$ sera bloqué par la plaque de la fente et ne passera pas à droite (réponse non).

γ. *Description quantique*

Pour un appareil insuffisamment sélectif, plusieurs états finals sont possibles après une mesure qui a donné le résultat oui, par exemple les divers états propres de A correspondant aux valeurs propres de l'intervalle Δ.

Le problème physique qui se pose à propos de tels appareils, et que nous allons aborder maintenant, consiste à prévoir la réponse qui sera obtenue si l'on envoie dans

11. Les raisonnements qui suivent se généralisent aisément à des cas où l'appareil peut donner plusieurs réponses différentes ayant des caractéristiques semblables à celles qui sont décrites en (*ii*) et (*iii*)

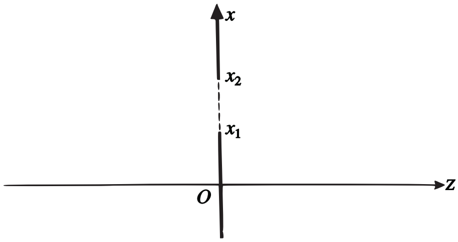


Figure 7 – *Schéma d'un appareil mesurant l'abscisse x d'une particule ; l'intervalle $[x_1, x_2]$ étant nécessairement non nul, un tel appareil est toujours imparfaitement sélectif.*

l'appareil un système dont l'état est quelconque. Par exemple, pour le dispositif de la Figure 7, que se passe-t-il si l'on a affaire à un paquet d'ondes qui n'est ni entièrement contenu entre les plans $x = x_1$ et $x = x_2$ (auquel cas la réponse est certainement oui), ni entièrement situé en-dehors de cette région (auquel cas la réponse est certainement non) ? Nous allons voir que l'on peut se ramener en fait au cas où l'on mesure une observable dont le spectre est dégénéré.

Considérons en effet le sous-espace $\mathcal{E}_\Delta$ engendré par tous les états propres de A dont les valeurs propres a_n sont contenues dans l'intervalle Δ. Le projecteur P_Δ sur ce sous-espace s'écrit (*cf.* § B-3-b-γ du Chapitre II) :

$$P_\Delta = \sum_{a_n \in \Delta} \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i| \tag{E-24}$$

(les valeurs propres a_n de l'intervalle Δ peuvent être dégénérées, d'où l'indice i supplémentaire ; les vecteurs $|u_n^i\rangle$ sont supposés orthonormés). $\mathcal{E}_\Delta$ est le sous-espace formé par tous les états possibles du système après une mesure qui a donné le résultat oui.

Lorsqu'on se reporte à la définition de l'appareil de mesure, on voit que la réponse sera certainement oui pour tout état appartenant à $\mathcal{E}_\Delta$, c'est-à-dire pour tout état propre de P_Δ de valeur propre $+1$; elle sera certainement non pour tout état appartenant au supplémentaire de $\mathcal{E}_\Delta$, c'est-à-dire pour tout état propre de P_Δ de valeur propre 0. Les réponses oui et non que peut fournir l'appareil de mesure correspondent donc aux valeurs propres $+1$ et 0 de l'observable P_Δ : on peut dire que l'appareil mesure en réalité l'observable P_Δ, plutôt que A.

Grâce à cette interprétation, le cas d'un appareil de mesure insuffisamment sélectif peut être traité dans le cadre des postulats que nous avons énoncés. La probabilité $\mathcal{P}$(oui) d'obtenir la réponse oui est égale à la probabilité de trouver la valeur propre (dégénérée) $+1$ de P_Δ. Or nous connaissons une base orthonormée dans le sous-espace propre correspondant : elle est constituée par l'ensemble des états $|u_n^i\rangle$ qui sont états propres de A avec des valeurs propres contenues dans l'intervalle Δ. En appliquant la formule (B-7) à la valeur propre + 1 de l'observable P_Δ, on obtient donc (pour un système dans l'état $|\psi\rangle$) :

$$\mathcal{P}(\text{oui}) = \sum_{a_n \in \Delta} \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i|\psi\rangle|^2 \tag{E-25}$$

Puisqu'il n'y a que deux réponses possibles, on a évidemment :

$$\mathcal{P}(\text{non}) = 1 - \mathcal{P}(\text{oui}) \tag{E-26}$$

Le projecteur sur le sous-espace propre associé à la valeur propre $+1$ de l'observable P_Δ est P_Δ lui-même ; la formule (B-14) donne donc ici :

$$\mathcal{P}(\text{oui}) = \langle\psi|P_\Delta|\psi\rangle \tag{E-27}$$

[cette formule est équivalente à (E-25)].

De même, l'appareil ne perturbant pas les états appartenant à $\mathcal{E}_\Delta$ et bloquant ceux du supplémentaire de $\mathcal{E}_\Delta$, on trouve que l'état du système après une mesure qui a donné le résultat oui est :

$$|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{a_n\in\Delta}\sum_{i=1}^{g_n}|\langle u_n^i|\psi\rangle|^2}} \sum_{a_n\in\Delta}\sum_{i=1}^{g_n}|u_n^i\rangle\langle u_n^i|\psi\rangle \tag{E-28}$$

c'est-à-dire :

$$|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle\psi|P_\Delta|\psi\rangle}} P_\Delta|\psi\rangle \tag{E-29}$$

Lorsque Δ ne contient qu'une valeur propre a_n, P_Δ se réduit à P_n : les formules (B-14) et (B-31) apparaissent ainsi comme des cas particuliers des formules (E-27) et (E-29).

E-2-c. Récapitulation : faut-il sommer les amplitudes ou les probabilités ?

Il y a donc des cas (§ E-1) où, pour calculer une probabilité, on prend le carré d'une somme, parce qu'il faut ajouter plusieurs amplitudes de probabilité ; dans d'autres cas (§ E-2), on effectue une somme de carrés, parce qu'il faut ajouter plusieurs probabilités. Il importe bien sûr de ne pas confondre ces différents cas et de savoir, dans une situation donnée, s'il faut sommer les amplitudes de probabilité ou les probabilités elles-mêmes.

L'expérience des franges d'Young va encore nous fournir un exemple physique très commode pour illustrer et résumer les discussions précédentes. Supposons en effet que nous voulions calculer la probabilité pour qu'un photon déterminé frappe la plaque entre deux points M_1 et M_2, d'abscisses x_1 et x_2 (Fig. 8). Cette probabilité est proportionnelle à l'intensité lumineuse totale reçue par cette portion de la plaque. C'est donc une "somme de carrés" : plus précisément, c'est l'intégrale de l'intensité $I(x)$ entre x_1 et x_2. Mais chaque terme $I(x)$ de cette somme est obtenu en prenant le module au carré du champ électrique (en notation complexe) $\mathscr{E}(x)$ en x, qui est égal à la somme des champs électriques $\mathscr{E}_A(x)$ et $\mathscr{E}_B(x)$ rayonnés en M par les fentes A et B ; $I(x)$ est donc proportionnelle à $|\mathscr{E}_A(x)+\mathscr{E}_B(x)|^2$, c'est-à-dire au carré d'une somme. Les champs $\mathscr{E}_A(x)$ et $\mathscr{E}_B(x)$ sont les amplitudes associées aux deux chemins possibles SAM et SBM qui aboutissent au même point M ; on les ajoute pour obtenir l'amplitude en M, puisqu'on ne cherche pas à déterminer par quelle fente le photon passe. Ensuite, pour calculer l'intensité lumineuse totale reçue par l'intervalle M_1M_2, on ajoute les intensités qui arrivent aux différents points de cet intervalle.

En résumé, l'idée fondamentale qu'il faut retenir des discussions de ce paragraphe E peut être exprimée schématiquement de la façon suivante :

> Il faut ajouter les amplitudes correspondant à un même état final, puis les probabilités correspondant à des états finals orthogonaux.

E-2-d. Application au traitement des spectres continus

Lorsque l'observable que l'on veut mesurer a un spectre continu, on ne peut utiliser que des appareils insuffisamment sélectifs : il est impossible d'imaginer un dispositif physique qui puisse isoler une valeur propre unique lorsque celle-ci appartient à un ensemble

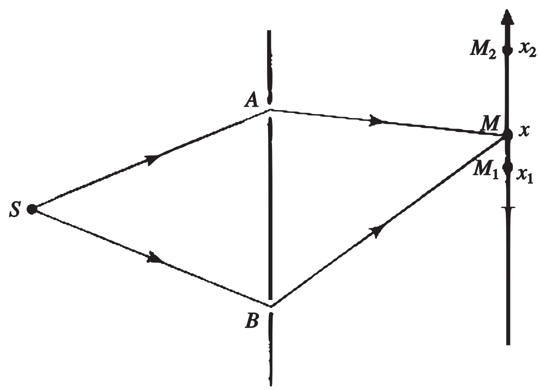


FIGURE 8 – *Expérience des fentes d'Young. Pour calculer la densité de probabilité de détecter un photon au point M, il faut ajouter les champs électriques rayonnés par les fentes A et B, puis élever au carré le champ ainsi obtenu ("carré de la somme"). La probabilité de trouver un photon dans l'intervalle $[x_1, x_2]$ s'obtient ensuite en sommant cette densité de probabilité entre x_1 et x_2 ("somme des carrés").*

continu. Nous allons voir ici comment l'étude du § E-2-b permet de préciser et de compléter ce que nous savons sur la façon de traiter les observables à spectre continu.

α. *Exemple : mesure de la position d'une particule*

Soit $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\psi\rangle$ la fonction d'onde d'une particule (sans spin). Quelle est la probabilité de trouver l'abscisse de cette particule dans l'intervalle $[x_1, x_2]$ de l'axe des x, en utilisant par exemple un appareil de mesure tel que celui de la Figure 7 ?

Le sous-espace $\mathcal{E}_\Delta$ associé au résultat de mesure considéré est l'espace engendré par les kets $|\mathbf{r}\rangle = |x, y, z\rangle$ qui sont tels que : $x_1 \leq x \leq x_2$. Ces kets étant orthonormés au sens large, l'application de la règle énoncée au § E-2-c ci-dessus donne :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(x_1 \leq x \leq x_2) &= \int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}z \; |\langle x, y, z|\psi\rangle|^2 \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}z \; |\psi(\mathbf{r})|^2 \qquad \text{(E-30)}\end{aligned}$$

La formule (E-27) conduit évidemment au même résultat. En effet, le projecteur P_Δ s'écrit ici :

$$P_\Delta = \int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}z \; |x, y, z\rangle \langle x, y, z| \qquad \text{(E-31)}$$

et donc :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(x_1 \leq x \leq x_2) &= \langle\psi|P_\Delta|\psi\rangle \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}z \; \langle\psi|x, y, z\rangle \langle x, y, z|\psi\rangle \qquad \text{(E-32)}\end{aligned}$$

Pour connaître l'état $|\psi'\rangle$ de la particule après une telle mesure, qui a donné le

résultat oui, il suffit d'appliquer la formule (E-29) :

$$|\psi'\rangle = \frac{1}{N}\, P_{\Delta}|\psi\rangle$$
$$= \frac{1}{N}\int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x' \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y' \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}z'\ |x',y',z'\rangle\,\langle x',y',z'|\psi\rangle \tag{E-33}$$

où le facteur de normalisation $N = \sqrt{\langle\psi|P|\psi\rangle}$ est connu [formule (E-32)]. Calculons la fonction d'onde $\psi'(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\psi'\rangle$ associée au ket $|\psi'\rangle$:

$$\langle\mathbf{r}|\psi'\rangle = \frac{1}{N}\int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x' \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y' \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}z'\ \langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle\psi(\mathbf{r}') \tag{E-34}$$

Or $\langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \delta(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z')$. Les intégrations sur y' et z' se font donc immédiatement : elles reviennent à remplacer y' et z' par y et z dans la fonction à intégrer. L'égalité (E-34) devient ainsi :

$$\psi'(x,y,z) = \frac{1}{N}\int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x'\ \delta(x-x')\ \psi(x',y,z) \tag{E-35}$$

Si le point $x' = x$ est situé à l'intérieur de l'intervalle d'intégration $[x_1, x_2]$, le résultat est le même que si l'on intégrait de $-\infty$ à $+\infty$:

$$\psi'(x,y,z) = \frac{1}{N}\ \psi(x,y,z) \qquad \text{pour}\ \ x_1 \leq x \leq x_2 \tag{E-36}$$

Par contre, si $x' = x$ tombe à l'extérieur de l'intervalle d'intégration, $\delta(x-x')$ est nulle pour toutes les valeurs de x' comprises dans cet intervalle, et :

$$\psi'(x,y,z) = 0 \qquad \text{pour}\ \ x > x_2\ \ \text{et}\ \ x < x_1 \tag{E-37}$$

La partie de $\psi(\mathbf{r})$ correspondant à l'intervalle accepté par l'appareil de mesure se retrouve donc sans déformation immédiatement après la mesure [le facteur $1/N$ assure simplement que $\psi'(\mathbf{r})$ reste normée] ; le reste est supprimé par la mesure. Le paquet d'ondes $\psi(\mathbf{r})$ représentant l'état initial de la particule est en quelque sorte "tronqué" par les bords de la fente.

Remarques:

(*i*) On voit bien sur cet exemple ce que signifie concrètement la "réduction du paquet d'ondes".

(*ii*) Si l'on envoie successivement dans l'appareil un grand nombre de particules toutes dans le même état $|\psi\rangle$, on obtiendra tantôt le résultat oui et tantôt le résultat non [avec les probabilités $\mathcal{P}$(oui) et $\mathcal{P}$(non)]. Si le résultat est oui, la particule poursuit son chemin à partir de l'état "tronqué" $|\psi'\rangle$; si le résultat est non, la particule est absorbée par l'écran.

Dans l'exemple que nous considérons ici, l'appareil de mesure est d'autant plus sélectif que $x_2 - x_1$ est plus petit. On voit cependant qu'il est impossible de le rendre parfaitement sélectif, du fait que le spectre de X est continu : si étroite que soit la fente, l'intervalle $[x_1, x_2]$ qu'elle définit contient toujours une infinité de valeurs propres. Néanmoins, dans le cas limite d'une fente de largeur Δx infiniment petite, on retrouve l'équivalent de la formule (B-17) que nous avons donnée comme expression du quatrième postulat dans le cas d'un spectre continu.

Prenons en effet $x_1 = x_0 - \dfrac{\Delta x}{2}$ et $x_2 = x_0 + \dfrac{\Delta x}{2}$ (fente de largeur Δx centrée en x_0), et supposons que la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ varie très peu dans l'intervalle Δx. On peut alors, dans (E-30), remplacer $|\psi(\mathbf{r})|^2$ par $|\psi(x_0, y, z)|^2$ et effectuer l'intégration sur x :

$$\mathcal{P}\left(x_0 - \frac{\Delta x}{2} \leq x \leq x_0 + \frac{\Delta x}{2}\right) \simeq \Delta x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}z \; |\psi(x_0, y, z)|^2 \tag{E-38}$$

On trouve bien une probabilité égale au produit de Δx par une quantité positive qui a la signification d'une densité de probabilité au point x_0. La différence avec la formule (B-17) vient de ce que celle-ci s'applique au cas d'un spectre continu mais non dégénéré, alors qu'ici les valeurs propres de X sont infiniment dégénérées dans $\mathcal{E}_\mathbf{r}$; c'est là l'origine des intégrales en y et z qui figurent dans (E-38) (sommation sur les indices associés à la dégénérescence).

β. *Postulat de réduction du paquet d'ondes dans le cas d'un spectre continu*

Au § B-3-c, nous nous sommes limités, pour énoncer le 5ème postulat, au cas d'un spectre discret. La formule (E-33) et la discussion qui l'accompagne permettent de comprendre la forme que prend ce postulat lorsqu'on s'intéresse à un spectre continu : il suffit d'appliquer les résultats du § E-2-b concernant les appareils insuffisamment sélectifs.

Soit A une observable à spectre continu (et supposé pour simplifier non dégénéré). Les notations sont les mêmes qu'au § B-3-b-β.

> Si une mesure de A sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ a donné le résultat α_0 à $\Delta\alpha$ près, l'état du système immédiatement après cette mesure est décrit par :
>
> $$|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle\psi|P_{\Delta\alpha}(\alpha_0)\,|\psi\rangle}}\; P_{\Delta\alpha}(\alpha_0)|\psi\rangle \tag{E-39}$$
>
> avec :
>
> $$P_{\Delta\alpha}(\alpha_0) = \int_{\alpha_0 - \frac{\Delta\alpha}{2}}^{\alpha_0 + \frac{\Delta\alpha}{2}} \mathrm{d}\alpha \; |v_\alpha\rangle\,\langle v_\alpha| \tag{E-40}$$

Les Figures 9-a et 9-b illustrent cet énoncé : si la fonction $\langle v_a|\psi\rangle$ représentant $|\psi\rangle$ sur la base $\{|v_a\rangle\}$ a la forme indiquée sur la Figure 9-a, l'état du système immédiatement après la mesure est représenté, à un facteur de normalisation près, par la fonction de la Figure 9b [le calcul est en tous points analogue à celui qui donne (E-36) et (E-37) à partir de (E-33)].

On voit que, même si $\Delta\alpha$ est très petit, on ne peut jamais préparer réellement le système dans l'état $|v_{\alpha_0}\rangle$, qui serait représenté, dans la base $\{|v_\alpha\rangle\}$, par $\langle v_\alpha|v_{\alpha_0}\rangle = \delta(\alpha - \alpha_0)$: on peut seulement obtenir une fonction "créneau" centrée en α_0, puisque $\Delta\alpha$ n'est jamais strictement nul.

Références et conseils de lecture :

Elaboration des concepts quantiques : références de la section 4 de la bibliographie, en particulier Jammer (4.8).

Discussion des postulats et de leur interprétation : références de la section 5 de la bibliographie ; von Neumann (10.10), Chapitres V et VI ; Feynman III (1.2), § 2.6, Chapitre 3 et § 8.3.

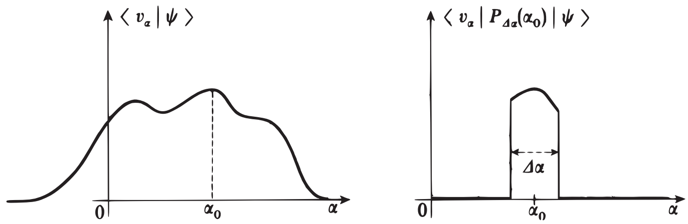


Figure 9 – *Illustration du postulat de réduction du paquet d'ondes dans le cas d'un spectre continu : on mesure l'observable* A, *de vecteurs propres* $|v_a\rangle$, *et de valeurs propres* α. *L'appareil de mesure a une sélectivité* $\Delta\alpha$. *Si la valeur trouvée est* α_0, *à* $\Delta\alpha$ *près, l'effet de la mesure sur la fonction d'onde* $\langle v_a|\psi\rangle$ *est de la "tronquer" autour de la valeur* α_0 *(pour normer la nouvelle fonction d'onde, il faudrait évidemment la multiplier par un facteur plus grand que 1).*

Règles de quantification à partir des crochets de Poisson : Dirac (1.13), § 21 ; Schiff (1.18), § 24.

Probabilités et statistiques : voir la sous-section correspondante de la section 10 de la bibliographie.

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE III

A_{III} : PARTICULE DANS UN PUITS DE POTENTIEL INFINI, ÉTUDE PHYSIQUE **B_{III} : ÉTUDE DU COURANT DE PROBABILITÉ DANS QUELQUES CAS PARTICULIERS**	Applications directes du Chapitre III à des cas simples, l'accent étant mis sur la discussion physique des résultats (niveau élémentaire).
C_{III} : ÉCARTS QUADRATIQUES MOYENS DE DEUX OBSERVABLES CONJUGUÉES	Un peu plus formel ; démonstration générale de la relation de Heisenberg ; peut être sauté en première lecture.
D_{III} : MESURES PORTANT SUR UNE PARTIE SEULEMENT D'UN SYSTÈME PHYSIQUE	Discussion de mesures portant seulement sur une partie d'un système ; application assez simple mais un peu formelle du Chapitre III ; peut être sauté en première lecture.

(Suite des compléments page suivante)

E_{III} : L'OPÉRATEUR DENSITÉ

F_{III} : OPÉRATEUR D'ÉVOLUTION

G_{III} : POINTS DE VUE DE SCHRÖDINGER ET DE HEISENBERG

H_{III} : INVARIANCE DE JAUGE

J_{III} : PROPAGATEUR DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

Compléments d'introduction à un cours de mécanique quantique plus avancé ; mis à part F_{III}, qui est simple, se situent à un niveau plus élevé les précédents, bien qu'ils soient compréhensibles à partir du Chapitre III ; à réserver pour une étude ultérieure.

E_{III} : définition et propriétés de l'opérateur densité, qui est utilisé dans la description quantique des systèmes dont l'état n'est qu'imparfaitement connu (mélange statistique d'états) ; outil de base de la mécanique statistique quantique.

F_{III} : introduction de l'opérateur d'évolution, qui donne l'état quantique d'un système à un instant t quelconque à partir de son état à l'instant t_0.

G_{III} : description de l'évolution d'un système quantique en prenant un point de vue différent mais équivalent à celui du Chapitre III ; dans ce point de vue, la dépendance par rapport au temps apparaît dans les observables et non dans l'état du système.

H_{III} : discussion du formalisme quantique dans le cas où le système est soumis à l'action d'un champ électromagnétique : bien que la description du système fasse intervenir les potentiels électromagnétiques, les propriétés physiques dépendent seulement des valeurs des champs électrique et magnétique ; elles restent invariantes lorsqu'on change les potentiels décrivant le champ électromagnétique considéré.

J_{III} : quelques notions sur une manière différente d'aborder la mécanique quantique, fondée sur un principe analogue au principe de Huygens en optique ondulatoire classique.

K_{III} : NIVEAUX INSTABLES, DURÉES DE VIE

Introduction simple des notions physiques importantes d'instabilité et de durée de vie ; facile, mais pas indispensable pour la suite.

L_{III} : EXERCICES

(Suite des compléments page suivante)

M_{III} : ÉTATS LIÉS D'UNE PARTICULE DANS UN "PUITS DE POTENTIEL" DE FORME QUELCONQUE

N_{III} : ÉTATS NON LIÉS D'UNE PARTICULE EN PRÉSENCE D'UN PUITS DE POTENTIEL OU D'UNE BARRIÈRE DE POTENTIEL DE FORME QUELCONQUE

O_{III} :PROPRIÉTÉS QUANTIQUES D'UNE PARTICULE DANS UNE STRUCTURE PÉRIODIQUE À UNE DIMENSION

Retour sur les problèmes à une dimension, considérés d'un point de vue plus général que dans le Chapitre I et ses compléments.

M_{III} : généralisation à un puits de potentiel quelconque des principaux résultats obtenus dans le § 2-c du Complément H_I ; conseillé, car facile et important physiquement.

N_{III} : étude des états stationnaires non liés dans un potentiel quelconque; un peu plus formel. Les définitions et résultats de ce complément sont nécessaires pour aborder le Complément O_{III}.

O_{III} : introduction de la notion (fondamentale en physique des solides) de bandes d'énergie dans un potentiel à structure périodique (cette notion sera abordée de façon différente dans le Complément F_{XI}) ; assez difficile, peut être réservé pour une étude ultérieure.

Complément A_{III}

Particule dans un puits de potentiel infini : étude physique

Dans le Complément H_I (§ 2-c-β), nous avons déjà étudié les états stationnaires d'une particule dans un puits de potentiel infini à une dimension. Nous nous proposons ici de reprendre cette étude d'un point de vue plus physique, ce qui nous permettra d'appliquer dans un cas concret quelques-uns des postulats du Chapitre III ; nous nous intéressons notamment aux résultats que peut donner une mesure de la position ou de l'impulsion de la particule.

1. Répartition des valeurs de l'impulsion dans un état stationnaire

1-a. Calcul de la fonction $\overline{\varphi}_n(p)$, de $\langle P \rangle$ et ΔP

Nous avons vu que les états stationnaires de la particule correspondent aux énergies[1] :

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{1}$$

et aux fonctions d'onde :

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{2}$$

(où a est la largeur du puits et n est un entier positif quelconque).

Considérons une particule dans l'état $|\varphi_n\rangle$, d'énergie E_n ; la probabilité pour qu'une mesure de l'impulsion P de la particule donne un résultat compris entre p et $p + \mathrm{d}p$ est :

$$\overline{\mathcal{P}}_n(p)\mathrm{d}p = |\overline{\varphi}_n(p)|^2 \ \mathrm{d}p \tag{3}$$

avec :

$$\overline{\varphi}_n(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\mathrm{d}x \tag{4}$$

1. Les notations utilisées sont celles du Complément H_I.

Cette intégrale peut aisément être calculée ; elle vaut :

$$\overline{\varphi}_n(p) = \frac{1}{2i\sqrt{\pi\hbar a}} \int_0^a \left[e^{i\left(\frac{n\pi}{a}-\frac{p}{\hbar}\right)x} - e^{-i\left(\frac{n\pi}{a}+\frac{p}{\hbar}\right)x} \right] dx$$

$$= \frac{1}{2i\sqrt{\pi\hbar a}} \left[\frac{e^{i\left(\frac{n\pi}{a}-\frac{p}{\hbar}\right)a} - 1}{i\left(\frac{n\pi}{a}-\frac{p}{\hbar}\right)} - \frac{e^{-i\left(\frac{n\pi}{a}+\frac{p}{\hbar}\right)a} - 1}{-i\left(\frac{n\pi}{a}+\frac{p}{\hbar}\right)} \right] \tag{5}$$

c'est-à-dire :

$$\overline{\varphi}_n(p) = \frac{1}{2i}\sqrt{\frac{a}{\pi\hbar}}\, e^{i\left(\frac{n\pi}{2}-\frac{pa}{2\hbar}\right)} \left[F\left(p - \frac{n\pi\hbar}{a}\right) + (-1)^{n+1} F\left(p + \frac{n\pi\hbar}{a}\right) \right] \tag{6}$$

avec :

$$F(p) = \frac{\sin(pa/2\hbar)}{pa/2\hbar} \tag{7}$$

A un facteur de proportionnalité près, la fonction $\overline{\varphi}_n(p)$ est la somme (ou la différence) de deux "fonctions de diffraction" $F\left(p \pm \frac{n\pi\hbar}{a}\right)$, centrées en $p = \mp\frac{n\pi\hbar}{a}$; la "largeur" de ces fonctions (distance entre les deux premiers zéros symétriques par rapport à la valeur centrale) ne dépend pas de n, et vaut $\frac{4\pi\hbar}{a}$; leur "hauteur" ne dépend pas non plus de n.

La fonction entre crochets dans l'expression (6) est paire si n est impair, impaire si n est pair. La densité de probabilité $\overline{\mathcal{P}}_n(p)$ donnée en (3) est donc dans tous les cas une fonction paire de p, de sorte que :

$$\langle P \rangle_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\mathcal{P}}_n(p)\, p\, dp = 0 \tag{8}$$

La valeur moyenne de l'impulsion de la particule dans l'état d'énergie E_n est donc nulle.

Calculons de même la valeur moyenne $\langle P^2 \rangle_n$ du carré de l'impulsion ; en utilisant le fait qu'en représentation $\{|x\rangle\}$, P agit comme $\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$, et en effectuant une intégration par parties, on obtient [2] :

$$\langle P^2 \rangle_n = \hbar^2 \int_0^a \left| \frac{d\varphi_n}{dx} \right|^2 dx$$

$$= \hbar^2 \int_0^a \frac{2}{a}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx$$

$$= \left(\frac{n\pi\hbar}{a}\right)^2 \tag{9}$$

2. Le résultat (9) pourrait également être démontré en calculant à partir de (6) l'intégrale $\langle P^2 \rangle_n = \int_{-\infty}^{+\infty} |\overline{\varphi}_n(p)|^2 p^2\, dp$; ce calcul, qui ne présente pas de difficultés de principe, est toutefois moins rapide que celui qui est donné ici.

De (8) et (9), nous tirons :

$$\Delta P_n = \sqrt{\langle P^2 \rangle_n - \langle P \rangle_n^2} = \frac{n\pi\hbar}{a} \tag{10}$$

L'écart quadratique moyen croît donc linéairement avec n.

1-b. Discussion physique

Traçons, pour différentes valeurs de n, les courbes donnant la densité de probabilité $\overline{\mathcal{P}}_n(p)$. Commençons pour cela par étudier la fonction entre crochets dans l'expression (6). Dans le cas du niveau fondamental ($n = 1$), elle est la somme de deux fonctions F, les deux courbes de diffraction ayant leurs centres séparés par la moitié de leur largeur (Fig. 1-a) ; pour le premier niveau excité ($n = 2$), la distance entre ces centres est deux fois plus grande et il faut d'ailleurs, dans ce cas, faire la différence de deux fonctions F (Fig. 2-a) ; enfin, pour un niveau excité correspondant à une grande valeur de n, les deux courbes de diffraction ont leurs centres séparés par une distance grande devant leur largeur.

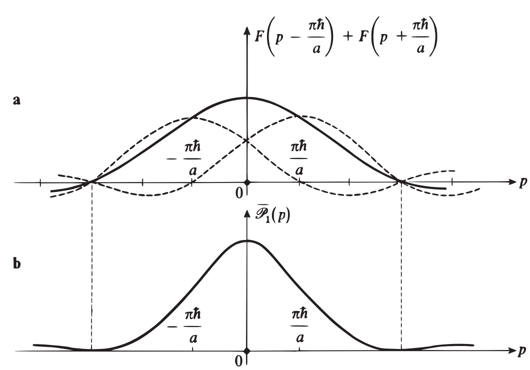


FIGURE *1 – La fonction d'onde $\overline{\varphi}_1(p)$, associée en représentation $\{|p\rangle\}$ au niveau fondamental d'une particule placée dans un puits infini, s'obtient en ajoutant deux fonctions de diffraction F (courbes en traits tiretés de la figure a). Les centres de ces deux fonctions F étant séparés par la moitié de leur largeur, leur somme a l'allure représentée par la courbe en traits pleins de la figure a ; en élevant cette somme au carré, on obtient la densité de probabilité $\overline{\mathcal{P}}_1(p)$ associée à une mesure de l'impulsion de la particule (fig. b).*

En élevant au carré les fonctions ainsi tracées, on obtient la densité de probabilité $\overline{\mathcal{P}}_n(p)$ (*cf.* Fig. 1-b et 2-b). On peut d'ailleurs remarquer que, pour n grand, le terme d'interférence entre $F\left(p - \dfrac{n\pi\hbar}{a}\right)$ et $F\left(p + \dfrac{n\pi\hbar}{a}\right)$ est négligeable (à cause

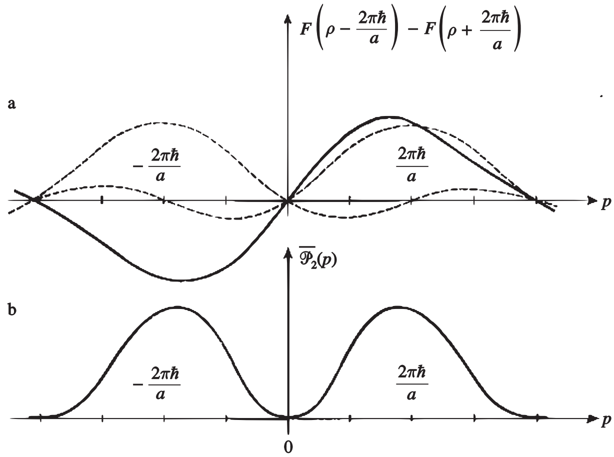


FIGURE *2 – Pour le premier niveau excité, la fonction $\overline{\varphi}_2(p)$ s'obtient par différence de deux fonctions F, de même largeur que sur la Figure 1-a, mais cette fois mieux séparées (courbe en traits tiretés de la figure a) ; la courbe obtenue est représentée en traits pleins sur la figure a. La densité de probabilité $\overline{\mathcal{P}}_2(p)$ présente alors deux maximums situés au voisinage de $p = \pm 2\pi\hbar/a$ (fig. b).*

de la séparation des centres des deux courbes) :

$$\overline{\mathcal{P}}_n(p) = \frac{a}{4\pi\hbar}\left[F\left(p - \frac{n\pi\hbar}{a}\right) + (-1)^{n+1}F\left(p + \frac{n\pi\hbar}{a}\right)\right]^2$$

$$\simeq \frac{a}{4\pi\hbar}\left[F^2\left(p - \frac{n\pi\hbar}{a}\right) + F^2\left(p + \frac{n\pi\hbar}{a}\right)\right] \qquad (11)$$

La fonction $\overline{\mathcal{P}}_n(p)$ a alors l'allure de la Figure 3.

On voit que, lorsque n est grand, la densité de probabilité présente deux pics symétriques, de largeur $\frac{4\pi\hbar}{a}$ et centrés en $p = \pm\frac{n\pi\hbar}{a}$. On peut alors prévoir de manière presque certaine les résultats que peut donner une mesure de l'impulsion de la particule dans l'état $|\varphi_n\rangle$: on trouvera des valeurs pratiquement égales soit à $+\frac{n\pi\hbar}{a}$, soit à $-\frac{n\pi\hbar}{a}$, avec une précision relative[3] d'autant meilleure que n est plus grand (les deux valeurs opposées $\pm\frac{n\pi\hbar}{a}$ étant également probables). On comprend d'ailleurs bien qu'il en soit ainsi ; en effet, pour n grand, la fonction $\varphi_n(x)$, qui varie sinusoïdalement, effectue dans le puits de nombreuses oscillations ; elle peut alors être pratiquement considérée comme la somme de deux ondes progressives correspondant aux impulsions opposées $p = \pm\frac{n\pi\hbar}{a}$.

3. La précision absolue est indépendante de n, puisque la largeur des courbes est toujours $\frac{4\pi\hbar}{a}$.

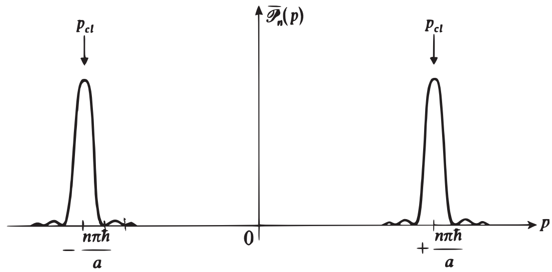


FIGURE *3* – *Lorsque n est grand (niveau très excité), la densité de probabilité présente deux pics marqués, centrés sur les valeurs $p = \pm n\pi\hbar/a$, qui sont les impulsions associées au mouvement classique de même énergie.*

Lorsque n décroît, la précision relative avec laquelle on peut prévoir les valeurs possibles de l'impulsion diminue. On voit par exemple sur la Figure 2-b que, lorsque $n = 2$, la fonction $\overline{\mathcal{P}}_n(p)$ présente deux pics dont la largeur est comparable à leur distance à l'origine ; en effet, dans ce cas, la fonction d'onde n'effectue dans le puits qu'une seule oscillation et il n'est pas étonnant que, pour cette sinusoïde "tronquée" en $x = 0$ et $x = a$, la longueur d'onde (et donc l'impulsion de la particule) soit mal définie. Pour le niveau fondamental enfin, la fonction d'onde est représentée par une demi arche de sinusoïde ; la longueur d'onde et l'impulsion de la particule sont alors très mal connues en valeur relative (Fig. 1-b).

Remarques:

(i) Calculons l'impulsion d'une particule classique ayant l'énergie E_n donnée en (1) ; on a :

$$\frac{p_{cl}^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{12}$$

c'est-à-dire :

$$p_{cl} = \pm\frac{n\pi\hbar}{a} \tag{13}$$

Lorsque n est élevé, les deux pics de $\overline{\mathcal{P}}_n(p)$ correspondent donc bien aux valeurs classiques de l'impulsion.

(ii) On voit que si, pour n grand, le module de l'impulsion est bien déterminé (en valeur relative), son signe ne l'est pas. C'est la raison pour laquelle ΔP_n est grand : en effet, pour des distributions de probabilité à deux maximums comme celle de la Figure 3, l'écart quadratique moyen reflète la distance entre les deux pics ; il n'est plus lié à leur largeur.

2. Evolution de la fonction d'onde de la particule

Chacun des kets $|\varphi_n\rangle$, de fonction d'onde $\varphi_n(x)$, décrit un état stationnaire, ne conduisant à aucune évolution dans le temps des propriétés physiques. Une telle

évolution n'apparaît que lorsque le vecteur d'état est une combinaison linéaire de plusieurs kets $|\varphi_n\rangle$; nous allons nous placer ici dans un cas très simple, celui où à l'instant $t = 0$ le vecteur d'état $|\psi(0)\rangle$ est :

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle] \tag{14}$$

2-a. Fonction d'onde à l'instant t

Appliquons la formule (D-54) du Chapitre III ; nous obtenons immédiatement :

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\mathrm{e}^{-i\frac{\pi^2\hbar}{2ma^2}t}|\varphi_1\rangle + \mathrm{e}^{-2i\frac{\pi^2\hbar}{ma^2}t}|\varphi_2\rangle \right] \tag{15}$$

ou encore, en supprimant un facteur de phase *global* de $|\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle \propto \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_1\rangle + \mathrm{e}^{-i\omega_{21}t}|\varphi_2\rangle \right] \tag{16}$$

avec

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3\pi^2\hbar}{2ma^2} \tag{17}$$

2-b. Evolution de la forme du paquet d'ondes

La forme du paquet d'ondes est donnée par la densité de probabilité :

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{1}{2}\varphi_1^2(x) + \frac{1}{2}\varphi_2^2(x) + \varphi_1(x)\,\varphi_2(x) \cos\omega_{21}t \tag{18}$$

Les variations dans le temps de la densité de probabilité sont dues au terme d'interférence en $\varphi_1\varphi_2$. Une seule fréquence de Bohr apparaît, $\nu_{21} = (E_2 - E_1)/h$, puisque l'état initial (14) ne fait intervenir que les deux états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$. Les courbes correspondant aux variations des fonctions φ_1^2, φ_2^2 et $\varphi_1\varphi_2$ sont tracées sur les Figures 4-a, b et c.

En utilisant ces figures et la relation (18), il n'est pas difficile de représenter graphiquement les variations en fonction du temps de la forme du paquet d'ondes (*cf.* Fig. 5) : celui-ci oscille entre les deux parois du puits.

2-c. Mouvement du centre du paquet d'ondes

Calculons la valeur moyenne $\langle X\rangle(t)$ de la position de la particule à l'instant t ; il est commode pour cela de poser

$$X' = X - a/2 \tag{19}$$

car, par symétrie, les éléments de matrice diagonaux de X' sont nuls :

$$\langle\varphi_1|X'|\varphi_1\rangle \propto \int_0^a \left(x - \frac{a}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \mathrm{d}x = 0$$

$$\langle\varphi_2|X'|\varphi_2\rangle \propto \int_0^a \left(x - \frac{a}{2}\right) \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \mathrm{d}x = 0 \tag{20}$$

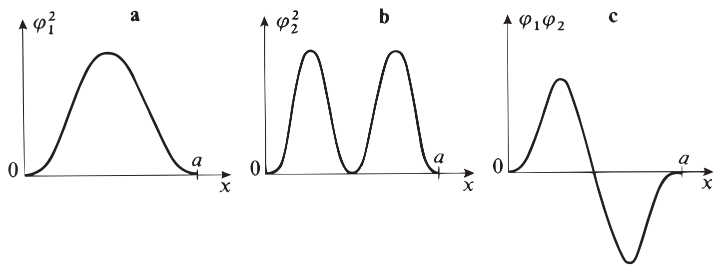


FIGURE *4 – Représentation graphique des fonctions φ_1^2 (densité de probabilité de présence pour le niveau fondamental), φ_2^2 (densité de probabilité de présence pour le premier niveau excité) et $\varphi_1\varphi_2$ (terme croisé responsable de l'évolution de la forme du paquet d'ondes).*

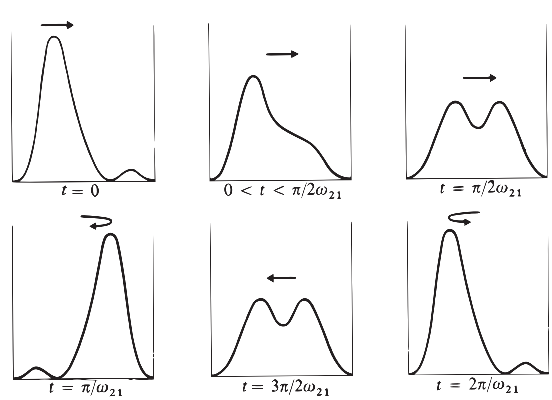


FIGURE *5 – Mouvement périodique d'un paquet d'ondes obtenu en superposant l'état fondamental et le premier état excité d'une particule située dans un puits infini. La fréquence du mouvement est la fréquence de Bohr $\omega_{21}/2\pi$.*

On a alors :

$$\langle X' \rangle(t) = \text{Re}\,\{e^{-i\omega_{21}t}\langle\varphi_1|X'|\varphi_2\rangle\} \tag{21}$$

avec :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_1|X'|\varphi_2\rangle &= \langle\varphi_1|X|\varphi_2\rangle - \frac{a}{2}\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle \\ &= \frac{2}{a}\int_0^a x \sin\frac{\pi x}{a}\sin\frac{2\pi x}{a}\mathrm{d}x \\ &= -\frac{16a}{9\pi^2} \end{aligned} \tag{22}$$

Donc :

$$\langle X \rangle(t) = \frac{a}{2} - \frac{16a}{9\pi^2}\cos\omega_{21}t \tag{23}$$

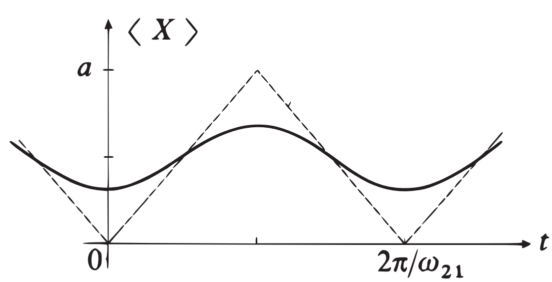


FIGURE 6 – *Variations an cours du temps de la valeur moyenne $\langle X \rangle$ correspondant au paquet d'ondes de la Figure 5. En tiretés, on a représenté la position d'une particule classique effectuant un mouvement de même période. La mécanique quantique prévoit que le centre du paquet d'ondes fait demi-tour avant d'atteindre la paroi, ce qui s'explique par l'action du potentiel sur les "pieds" du paquet d'ondes.*

Les variations de $\langle X \rangle(t)$ sont représentées sur la Figure 6 ; en tiretés, on a tracé les variations de la position d'une particule classique, effectuant dans le puits un va-et-vient avec la pulsation ω_{21} (cette particule n'étant soumise à aucune force sauf sur les parois, sa position varie linéairement avec t entre 0 et a, pendant chaque demi-période).

On remarque immédiatement une différence très nette entre les deux mouvements, classique et quantique : le centre du paquet d'ondes quantique, au lieu de faire demi-tour sur les parois du puits, effectue un mouvement d'amplitude plus faible, et rebrousse chemin avant d'avoir atteint les régions où le potentiel n'est pas nul. Nous retrouvons ici un résultat du § D-2 du Chapitre I : le potentiel variant infiniment vite en $x = 0$ et $x = a$, ses variations dans un domaine de l'ordre de la

dimension du paquet d'ondes ne sont pas négligeables, et le mouvement du centre du paquet d'ondes ne suit pas les lois de la mécanique classique (voir également Chapitre III, § D-1-d-γ). L'explication physique de ce phénomène est la suivante : avant que le centre du paquet d'ondes n'ait touché la paroi, l'action du potentiel sur les “pieds” de ce paquet est suffisante pour lui faire effectuer demi-tour.

Remarque:

La valeur moyenne de l'énergie de la particule dans l'état $|\psi(t)\rangle$ calculé en (15) s'obtient aisément :

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2}E_1 + \frac{1}{2}E_2 = \frac{5}{2}E_1 \tag{24}$$

ainsi que :

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{2}E_1^2 + \frac{1}{2}E_2^2 = \frac{17}{2}E_1^2 \tag{25}$$

ce qui donne :

$$\Delta H = \frac{3}{2}E_1 \tag{26}$$

On note en particulier que $\langle H \rangle$, $\langle H^2 \rangle$ et ΔH ne dépendent pas du temps, ce qui est normal puisque H est une constante du mouvement. D'autre part, d'après l'étude qui vient d'être faite, on voit que le paquet d'ondes évolue de manière appréciable au bout d'un temps de l'ordre de :

$$\Delta t \simeq \frac{1}{\omega_{21}} \tag{27}$$

En utilisant (26) et (27), il vient :

$$\Delta H \cdot \Delta t \simeq \frac{3}{2}E_1 \times \frac{\hbar}{3E_1} = \frac{\hbar}{2} \tag{28}$$

Nous retrouvons la relation d'incertitude temps-énergie (§ D-2-e du Chapitre III)

3. Perturbation apportée par une mesure de la position

Considérons une particule dans l'état $|\varphi_1\rangle$. Supposons qu'à l'instant $t = 0$ on mesure la position de la particule, et que l'on trouve $x = a/2$; quelles sont les probabilités des différents résultats que peut donner une mesure de l'énergie, effectuée immédiatement après cette première mesure ?

Il faut prendre garde au raisonnement faux suivant : après la mesure, la particule est dans l'état propre de X correspondant au résultat trouvé, et sa fonction d'onde est donc proportionnelle à $\delta(x - a/2)$; si l'on effectue alors une mesure de l'énergie, on peut trouver les différentes valeurs E_n avec des probabilités proportionnelles à :

$$\left| \int_0^a \mathrm{d}x \; \delta\left(x - \frac{a}{2}\right) \varphi_n^*(x) \right|^2 = \left| \varphi_n\left(\frac{a}{2}\right) \right|^2 = \begin{cases} 2/a \text{ si } n \text{ est impair} \\ 0 \text{ si } n \text{ est pair} \end{cases} \tag{29}$$

Avec ce raisonnement inexact, on trouverait que les probabilités de toutes les valeurs de E_n correspondant à n impair sont égales, ce qui est absurde (puisque la somme de ces probabilités est alors infinie).

L'erreur commise tient au fait que l'on n'a pas tenu compte de la norme de la fonction d'onde ; pour appliquer correctement le 4ème postulat du Chapitre III, il est nécessaire d'écrire la fonction d'onde normée juste après la première mesure. Or il n'est pas possible [4] de normer la fonction $\delta(x - a/2)$; le problème posé plus haut doit donc être précisé.

Comme nous l'avons vu dans le § E-2-b du Chapitre III, une expérience où l'on effectue la mesure d'une observable à spectre continu ne donne jamais un résultat avec une précision infinie ; dans le cas qui nous occupe, on pourra seulement dire que :

$$\frac{a}{2} - \frac{\varepsilon}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} + \frac{\varepsilon}{2} \tag{30}$$

où ε dépend de l'appareil de mesure utilisé mais n'est jamais nul.

Si nous supposons ε très petit devant l'extension de la fonction d'onde avant la mesure (ici a), la fonction d'onde après la mesure sera pratiquement $\sqrt{\varepsilon}\,\delta^{(\varepsilon)}\left(x - \frac{a}{2}\right)$ [$\delta^{(\varepsilon)}(x)$ est la fonction nulle partout sauf dans l'intervalle défini en (30), où elle prend la valeur $1/\varepsilon$; *cf.* Appendice II, § 1-a]. Cette fonction d'onde est bien normée puisque :

$$\int \mathrm{d}x \left|\sqrt{\varepsilon}\,\delta^{(\varepsilon)}\left(x - \frac{a}{2}\right)\right|^2 = 1 \tag{31}$$

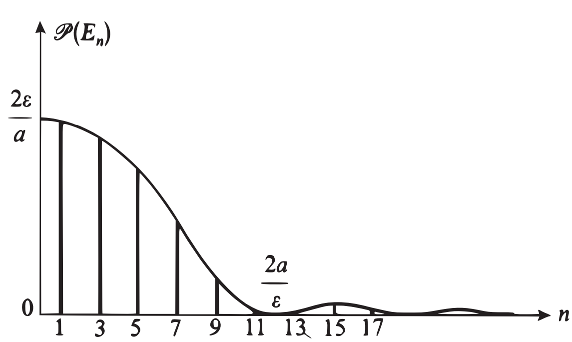


FIGURE 7 – *Variations avec n de la probabilité $\mathcal{P}(E_n)$ de trouver l'énergie E_n, après une mesure de la position de la particule ayant donné le résultat $a/2$ avec une précision $\varepsilon(\varepsilon \ll a)$; plus ε est petit, plus grande est la probabilité de trouver des valeurs élevées de l'énergie.*

4. On voit concrètement sur cet exemple qu'une fonction δ ne peut représenter un état physiquement réalisable.

Que se passe-t-il maintenant si l'on mesure l'énergie ? On peut trouver chaque valeur E_n, avec la probabilité :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(E_n) &= \left| \int \varphi_n^*(x)\sqrt{\varepsilon}\; \delta^{(\varepsilon)}\left(x - \frac{a}{2}\right) \mathrm{d}x \right|^2 \\ &= \begin{cases} \dfrac{8a}{\varepsilon}\left(\dfrac{1}{n\pi}\right)^2 \sin^2\left(\dfrac{n\pi\varepsilon}{2a}\right) & \text{si } n \text{ est impair} \\ 0 & \text{si } n \text{ est pair} \end{cases}\end{aligned} \tag{32}$$

Les variations en fonction de n de $\mathcal{P}(E_n)$, pour ε fixé et n impair, sont représentées sur la Figure 7. Cette figure montre que la probabilité $\mathcal{P}(E_n)$ devient négligeable lorsque n est très grand devant a/ε ; donc, si petit que soit ε, la répartition des probabilités $\mathcal{P}(E_n)$ dépend fortement de ε et c'est pourquoi, dans le premier raisonnement où nous avons posé dès le départ $\varepsilon = 0$, nous ne pouvions pas obtenir le résultat exact. On voit aussi sur la figure que, plus ε est petit, plus la courbe qui représente $\mathcal{P}(E_n)$ s'étend vers les grandes valeurs de n. L'interprétation de ce résultat est la suivante : d'après la relation d'incertitude de Heisenberg (*cf.* Chapitre I, § C-3), si l'on mesure avec une grande précision la position de la particule, on change très fortement son impulsion ; on communique alors à la particule une énergie cinétique d'autant plus grande que ε est plus petit.

Complément B_{III}

Etude du courant de probabilité dans quelques cas particuliers

Le courant de probabilité associé à une particule de fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ a été défini dans le Chapitre III par la relation :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\psi(\mathbf{r}, t) - \text{c.c.}\right] \tag{1}$$

(où c.c. est une abréviation pour complexe conjugué). Dans ce complément, nous allons étudier de manière plus précise ce courant de probabilité dans quelques cas particuliers : potentiels "carrés" à une et à deux dimensions.

1. Expression du courant dans des régions où le potentiel est constant

Considérons, dans un problème à une dimension, une particule d'énergie E placée dans un potentiel V_0 constant ; nous avons, dans le Complément H_I, distingué plusieurs cas.

(*i*) Lorsque $E > V_0$, la fonction d'onde s'écrit :

$$\psi(x) = A\,\mathrm{e}^{ikx} + A'\,\mathrm{e}^{-ikx} \tag{2}$$

avec :

$$E - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{3}$$

Reportons (2) dans (1) ; nous obtenons :

$$J_x = \frac{\hbar k}{m} \left[|A|^2 - |A'|^2\right] \tag{4}$$

L'interprétation de ce résultat est simple : la fonction d'onde donnée en (2) correspond à deux ondes planes d'impulsions opposées $p = \pm\hbar k$ et de densités de probabilité $|A|^2$ et $|A'|^2$.

(*ii*) Lorsque $E < V_0$, on a :

$$\psi(x) = B\,\mathrm{e}^{\rho x} + B'\,\mathrm{e}^{-\rho x} \tag{5}$$

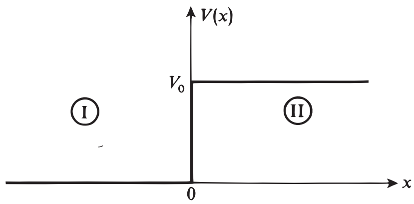


FIGURE *1 – Marche de potentiel de hauteur V_0.*

avec :

$$V_0 - E = \frac{\hbar^2 \rho^2}{2m} \tag{6}$$

En reportant (5) dans (1), nous obtenons :

$$J_x = \frac{\hbar \rho}{m} \left[i B^* B' + \text{c.c.} \right] \tag{7}$$

Dans ce cas, on voit que les ondes exponentielles doivent nécessairement avoir toutes deux des coefficients différents de zéro, pour que le courant de probabilité ne soit pas nul.

2. Application aux problèmes de marches de potentiel

Appliquons ces résultats aux problèmes de marches de potentiel étudiés dans les Compléments H_I et J_I. Nous considérons donc une particule de masse m et d'énergie E se propageant dans la direction Ox, et arrivant en $x = 0$ sur une marche de potentiel de hauteur V_0 (Fig. 1).

2-a. Cas $E > V_0$

Appliquons la relation (4) aux fonctions d'onde (11) et (12) du Complément H_I, en faisant comme dans ce complément :

$$A'_2 = 0 \tag{8}$$

Dans la région I, le courant de probabilité est :

$$J_I = \frac{\hbar k_1}{m} \left[|A_1|^2 - |A'_1|^2 \right] \tag{9}$$

et dans la région II :

$$J_{II} = \frac{\hbar k_2}{m} |A_2|^2 \tag{10}$$

J_I est la différence de deux termes, le premier correspondant au courant incident, le second au courant réfléchi. Le rapport entre ces deux courants donne le coefficient de réflexion R de la barrière :

$$R = \left| \frac{A'_1}{A_1} \right|^2 \tag{11}$$

ce qui est bien la formule (15) du Complément H_I.

De même, le coefficient de transmission T de la barrière est le rapport entre le courant transmis J_{II} et le courant incident ; nous avons donc :

$$T = \frac{k_2}{k_1}\left|\frac{A_2}{A_1}\right|^2 \tag{12}$$

et nous retrouvons la relation (16) du Complément H_I.

2-b. Cas $E < V_0$

L'expression de la fonction d'onde $\varphi_1(x)$ étant la même que dans le § 2-a, l'égalité (9) est encore valable. Par contre, dans la région II, la fonction d'onde est :

$$\varphi_{II}(x) = B_2' \, \mathrm{e}^{-\rho_2 x} \tag{13}$$

[puisque, dans l'équation (20) du Complément H_I, $B_2 = 0$]. En utilisant (7), nous obtenons alors :

$$J_{II} = 0 \tag{14}$$

Le flux transmis est nul, ce qui correspond bien à l'égalité (24) de H_I.

Comment interpréter le fait que, dans la région II, le courant de probabilité est nul alors que la probabilité de présence de la particule ne l'est pas ? Revenons aux résultats obtenus au § 1 du Complément J_I ; nous avons vu qu'une partie du paquet d'ondes incident pénètre dans la région II interdite classiquement puis fait demi-tour avant de repartir dans la direction des x négatifs (cette pénétration dans la région II étant responsable du retard à la réflexion). En régime stationnaire, nous aurons donc dans la région II deux courants de probabilité : un courant positif qui correspond à la pénétration dans cette région d'une partie du paquet d'ondes incident ; un courant négatif qui correspond au retour vers la région I de cette partie du paquet d'ondes. Ces deux courants se compensant exactement, le résultat global obtenu est nul.

Dans le cas d'un problème à une dimension, la structure du courant de probabilité de l'onde évanescente est donc masquée par cette compensation entre deux courants opposés. C'est pourquoi nous allons étudier un problème à deux dimensions, dans le cas d'une réflexion oblique, ce qui nous permettra d'obtenir un courant non nul et d'interpréter sa structure.

3. Courant de probabilité des ondes incidente et évanescente, dans le cas d'une réflexion sur une marche de potentiel à deux dimensions

Nous considérons donc le problème à deux dimensions suivant : une particule de masse m, se déplaçant dans le plan xOy, a une énergie potentielle $V(x, y)$ indépendante de y et donnée par :

$$\begin{aligned} &V(x,y) = 0 \quad \text{si} \quad x < 0 \\ &V(x,y) = V_0 \quad \text{si} \quad x > 0 \end{aligned} \tag{15}$$

Le cas dans lequel nous nous plaçons ici correspond à celui qui a été étudié au § 2 du Complément F_I : l'énergie potentielle $V(x, y)$ est la somme d'une fonction

$V_1(x)$ (énergie potentielle d'une marche à une dimension) et d'une fonction $V_2(y)$, ici nulle. Nous pouvons donc chercher une solution de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien sous la forme d'un produit :

$$\varphi(x, y) = \varphi_1(x)\varphi_2(y) \tag{16}$$

Les fonctions $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(y)$ vérifient des équations aux valeurs propres à une dimension, correspondant respectivement à $V_1(x)$ et $V_2(y)$, et à des énergies E_1 et E_2 telles que :

$$E_1 + E_2 = E \quad \text{(énergie totale de la particule)} \tag{17}$$

Nous allons supposer que $E_1 < V_0$: l'équation qui donne $\varphi_1(x)$ correspond donc à une réflexion totale dans un problème à une dimension, et nous pouvons utiliser les formules (11) et (20) du Complément H_I ; quant à la fonction $\varphi_2(y)$, nous l'obtenons immédiatement puisqu'elle correspond au cas d'une particule libre ($V_2 = 0$) : c'est une onde plane. Nous avons donc, dans la région I ($x < 0$) :

$$\varphi_1(x, y) = A\,\mathrm{e}^{i(k_x x + k_y y)} + A'\,\mathrm{e}^{i(-k_x x + k_y y)} \tag{18}$$

avec :

$$k_x = \sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}} \qquad\qquad k_y = \sqrt{\frac{2mE_2}{\hbar^2}} \tag{19}$$

et, dans la région II ($x > 0$) :

$$\varphi_{II}(x, y) = B\,\mathrm{e}^{-\rho_x x}\,\mathrm{e}^{ik_y y} \tag{20}$$

avec :

$$\rho_x = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E_1)}{\hbar^2}} \tag{21}$$

Les équations (22) et (23) de H_I nous donnent les rapports A'/A et B/A ; en introduisant le paramètre θ défini par :

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\rho_x}{k_x} = \sqrt{\frac{V_0 - E_1}{E_1}}; \qquad 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \tag{22}$$

nous obtenons :

$$\frac{A'}{A} = \frac{k_x - i\rho_x}{k_x + i\rho_x} = \mathrm{e}^{-2i\theta} \tag{23}$$

et :

$$\frac{B}{A} = \frac{2k_x}{k_x + i\rho_x} = 2\cos\theta\,\mathrm{e}^{-i\theta} \tag{24}$$

Appliquons la relation (1) de définition du courant de probabilité ; nous obtenons, dans la région I :

$$\mathbf{J}_I \begin{cases} (J_I)_x = \dfrac{\hbar k_x}{m}\left[|A|^2 - |A'|^2\right] = 0 \\[2ex] (J_I)_y = \dfrac{\hbar k_y}{m}\left|A\,\mathrm{e}^{ik_x x} + A'\,\mathrm{e}^{-ik_x x}\right|^2 = \dfrac{\hbar k_y}{m}\;|A|^2\;\left[2 + 2\cos(2k_x x + 2\theta)\right] \end{cases} \tag{25}$$

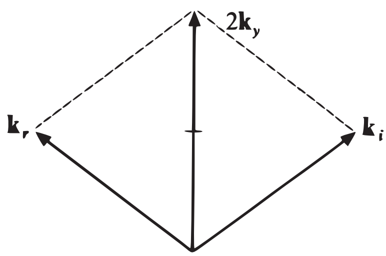


FIGURE *2 – La somme des courants de probabilité associés aux ondes incidente et réfléchie donne un courant de probabilité parallèle à Oy.*

et dans la région II :

$$\mathbf{J}_{\text{II}} \begin{cases} (J_{\text{II}})_x = 0 \\ (J_{\text{II}})_y = \dfrac{\hbar k_y}{m}\ |B|^2\ \mathrm{e}^{-2\rho_x x} = \dfrac{\hbar k_y}{m}\ 4|A|^2\ \cos^2\theta\ \mathrm{e}^{-2\rho_x x} \end{cases} \tag{26}$$

Dans la région I, seule la composante $(J_{\text{I}})_y$ du courant de probabilité est non nulle ; cette composante est la somme de deux termes :

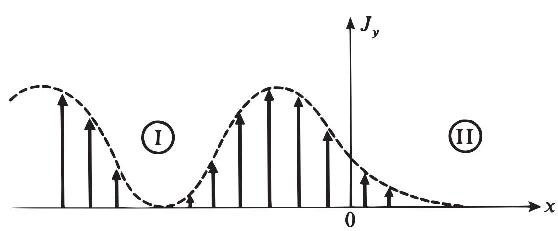


FIGURE *3 – Par suite des effets d'interférence entre les ondes incidente et réfléchie, le courant de probabilité dans la région I est une fonction oscillante de x ; dans la région II, il décroît exponentiellement (onde évanescente).*

– le terme proportionnel à $2|A|^2$ qui provient de la somme des courants des ondes incidente et réfléchie (*cf.* Fig. 2) ;

– le terme qui contient $\cos(2k_x x + 2\theta)$ et traduit un effet d'interférence entre les deux ondes ; il est responsable d'une variation oscillante du courant de probabilité en fonction de x (*cf.* Fig. 3).

Dans la région II, le courant de probabilité est également dirigé parallèlement à Oy ; il subit une décroissance exponentielle, qui correspond à la décroissance de l'onde évanescente. Ce courant de probabilité a pour origine la pénétration des paquets d'ondes dans le second milieu (cf. Fig. 4) qui, avant de faire demi-tour, se propagent dans la direction Oy pendant un temps de l'ordre du retard τ à la réflexion [cf. Complément J_{I}, équation (8)] ; il est également lié au décalage latéral du paquet d'ondes lors de sa réflexion (*cf.* Fig. 4).

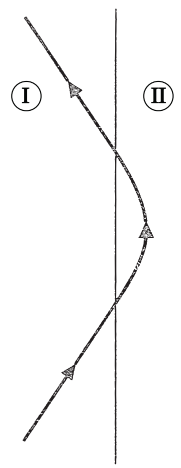


FIGURE *4* – *La possibilité de pénétration de la particule dans la région II se traduit par un décalage latéral lors de la réflexion.*

Complément C_{III}

Ecarts quadratiques moyens de deux observables conjuguées

Deux observables conjuguées P et Q sont deux observables dont le commutateur $[Q, P]$ vaut $i\hbar$. Nous allons montrer dans ce complément que les écarts quadratiques moyens (*cf.* § C-5 du Chapitre III) ΔP et ΔQ satisfont, quel que soit le vecteur d'état du système étudié, à la relation de Heisenberg :

$$\Delta P \cdot \Delta Q \geq \frac{\hbar}{2} \tag{1}$$

Nous montrerons ensuite que, si le système est dans un état où le produit $\Delta P \cdot \Delta Q$ vaut exactement $\hbar/2$, la fonction d'onde associée à cet état en représentation $\{|q\rangle\}$ est un paquet d'ondes gaussien (de même d'ailleurs que la fonction d'onde en représentation $\{|p\rangle\}$).

1. Relation de Heisenberg pour P et Q

Considérons le ket :

$$|\varphi\rangle = (Q + i\lambda P)|\psi\rangle \tag{2}$$

où λ est un paramètre réel quelconque ; quel que soit λ, le carré de la norme $\langle\varphi|\varphi\rangle$ est positif, ce qui s'écrit :

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\varphi\rangle &= \langle\psi|(Q - i\lambda P)(Q + i\lambda P)|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|Q^2|\psi\rangle + \langle\psi|(i\lambda QP - i\lambda PQ)|\psi\rangle + \langle\psi|\lambda^2 P^2|\psi\rangle \\ &= \langle Q^2\rangle + i\lambda\langle[Q, P]\rangle + \lambda^2\langle P^2\rangle \\ &= \langle Q^2\rangle - \lambda\hbar + \lambda^2\langle P^2\rangle \geq 0 \end{aligned} \tag{3}$$

Le discriminant de ce trinôme du deuxième degré en λ est donc négatif ou nul :

$$\hbar^2 - 4\langle P^2\rangle\,\langle Q^2\rangle \leq 0 \tag{4}$$

et nous avons :

$$\langle P^2\rangle\,\langle Q^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \tag{5}$$

Le vecteur $|\psi\rangle$ étant considéré comme donné, introduisons maintenant les deux observables Q' et P' définies par :

$$\begin{aligned} P' &= P - \langle P\rangle = P - \langle\psi|P|\psi\rangle \\ Q' &= Q - \langle Q\rangle = Q - \langle\psi|Q|\psi\rangle \end{aligned} \tag{6}$$

P' et Q' sont également des observables conjuguées, puisque l'on a :

$$[Q', P'] = [Q, P] = i\hbar \tag{7}$$

Le résultat (5) obtenu plus haut pour P et Q est donc également valable pour P' et Q' :

$$\langle P^{'2}\rangle \langle Q^{'2}\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \tag{8}$$

D'autre part, en se reportant à la définition (C-23) (Chapitre III) de l'écart quadratique moyen, et en utilisant (6), on voit que :

$$\Delta P = \sqrt{\langle P'^2\rangle}$$

$$\Delta Q = \sqrt{\langle Q'^2\rangle} \tag{9}$$

La relation (8) peut donc également s'écrire :

$$\boxed{\Delta P \cdot \Delta Q \geq \frac{\hbar}{2}} \tag{10}$$

Ainsi, si deux observables sont conjuguées (ce qui est le cas lorsqu'elles correspondent à une position classique x_i et son impulsion conjuguée p_i), il existe une limite inférieure précise au produit $\Delta P \cdot \Delta Q$. Nous généralisons ainsi la relation de Heisenberg.

Remarque:
Le raisonnement qui a été fait se généralise aisément à deux observables A et B quelconques, et l'on obtient :

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2}|\langle[A, B]\rangle| \tag{11}$$

2. Paquet d'ondes "minimum"

Lorsque la valeur minimale du produit $\Delta P \cdot \Delta Q$ est atteinte :

$$\Delta P \cdot \Delta Q = \frac{\hbar}{2} \tag{12}$$

on dit que le vecteur d'état $|\psi\rangle$ correspond à un paquet d'ondes minimum pour les observables P et Q.

D'après le raisonnement fait plus haut, l'égalité (12) entraîne que le carré de la norme du ket :

$$|\varphi'\rangle = (Q' + i\lambda P')|\psi\rangle \tag{13}$$

est un polynôme du second degré en λ admettant une racine double λ_0. Lorsque $\lambda = \lambda_0$, le ket $|\varphi'\rangle$ est donc nul :

$$(Q' + i\lambda_0 P')|\psi\rangle = [Q - \langle Q\rangle + i\lambda_0(P - \langle P\rangle)]|\psi\rangle = 0 \tag{14}$$

Par contre, si $\Delta P{\cdot}\Delta Q > \hbar/2$, le polynôme qui donne $\langle\varphi'|\varphi'\rangle$ ne peut jamais s'annuler (il est positif quel que soit λ).

Donc, la condition nécessaire et suffisante pour que le produit $\Delta P{\cdot}\Delta Q$ prenne sa valeur minimale $\hbar/2$ est que les kets $(Q - \langle Q\rangle)|\psi\rangle$ et $(P - \langle P\rangle)|\psi\rangle$ soient proportionnels. Le coefficient de proportionnalité $-i\lambda_0$ se calcule aisément ; en effet, lorsque $\Delta Q \cdot \Delta P = \hbar/2$, l'équation :

$$\langle\varphi'|\varphi'\rangle = \lambda^2(\Delta P)^2 - \lambda\hbar + (\Delta Q)^2 = 0 \tag{15}$$

admet pour racine double :

$$\lambda_0 = \frac{\hbar}{2(\Delta P)^2} = \frac{2(\Delta Q)^2}{\hbar} \tag{16}$$

Ecrivons l'égalité (14) en représentation $\{|q\rangle\}$ (pour simplifier, nous supposons non dégénérées les valeurs propres q de Q) ; en utilisant le fait (*cf.* Complément E_{II}) que, dans cette représentation, P agit comme $\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}$, nous obtenons :

$$\left[q + \hbar\lambda_0\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q} - \langle Q\rangle - i\lambda_0\langle P\rangle\right]\psi(q) = 0 \tag{17}$$

avec :

$$\psi(q) = \langle q|\psi\rangle \tag{18}$$

Pour intégrer l'équation (17), il est commode d'introduire la fonction $\theta(q)$ définie par :

$$\psi(q) = \mathrm{e}^{i\langle P\rangle q/\hbar}\theta(q - \langle Q\rangle) \tag{19}$$

En reportant (19) dans (17), on obtient en effet l'équation plus simple :

$$\left[q + \lambda_0\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}\right]\theta(q) = 0 \tag{20}$$

dont la solution est :

$$\theta(q) = C\,\mathrm{e}^{-q^2/2\lambda_0\hbar} \tag{21}$$

(où C est une constante complexe quelconque). Reportons (16) et (21) dans (19) ; nous obtenons :

$$\psi(q) = C\,\mathrm{e}^{i\langle P\rangle q/\hbar}\,\mathrm{e}^{-\left[\frac{q-\langle Q\rangle}{2\Delta Q}\right]^2} \tag{22}$$

Cette fonction peut être normée en posant :

$$C = \left[2\pi(\Delta Q)^2\right]^{-1/4} \tag{23}$$

Nous aboutissons donc au résultat suivant : lorsque le produit $\Delta P \cdot \Delta Q$ prend sa valeur minimale $\hbar/2$, la fonction d'onde en représentation $\{|q\rangle\}$ est un paquet d'ondes gaussien, obtenu à partir de la fonction de Gauss $\theta(q)$ par la transformation (19) (qui revient à effectuer deux changements d'origine, l'un sur l'axe des q, l'autre sur celui des p).

Remarque:
Le raisonnement qui vient d'être fait dans la représentation $\{|q\rangle\}$ peut être répété en représentation $\{|p\rangle\}$; on trouve alors que la fonction d'onde $\overline{\psi}(p)$ définie par :

$$\overline{\psi}(p) = \langle p|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}q\, \mathrm{e}^{-ipq/\hbar} \psi(q) \tag{24}$$

est également une fonction gaussienne, donnée par :

$$\overline{\psi}(p) = \left[2\pi(\Delta P)^2\right]^{-1/4} \mathrm{e}^{-i\langle Q\rangle p/\hbar}\, \mathrm{e}^{-\left[\frac{p-\langle P\rangle}{2\Delta P}\right]^2} \tag{25}$$

à un facteur de phase près $\exp(i\langle Q\rangle\langle P\rangle/\hbar)$.

Complément D_{III}

Mesures portant sur une partie seulement d'un système physique

La notion de produit tensoriel, introduite au § F du Chapitre II, nous a permis de montrer comment on peut construire, à partir des espaces des états de deux sous-systèmes, celui du système global obtenu en les considérant comme un tout. Nous nous proposons ici de pousser un peu plus loin cette étude, et d'utiliser les postulats du Chapitre III pour voir quels sont, lorsque l'état du système global est connu, les résultats qui peuvent être obtenus lors de mesures portant seulement sur un seul sous-système.

1. Calcul des prévisions physiques

Considérons un système physique constitué de deux parties (1) et (2) (par exemple, un système de deux électrons). Si $\mathcal{E}(1)$ et $\mathcal{E}(2)$ sont les espaces des états relatifs aux parties (1) et (2), l'espace des états du système global (1) + (2) est le produit tensoriel $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$. Par exemple, l'état d'un système de deux électrons est décrit par une fonction d'onde à six variables, $\psi(x_1, y_1, z_1\,; x_2, y_2, z_2)$, associée à un ket de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}(1) \otimes \mathcal{E}_{\mathbf{r}}(2)$ (*cf.* Chapitre II, § F-4-b).

On peut imaginer des mesures qui ne portent que sur l'une des deux parties [la partie (1) par exemple] du système global. Les observables $\tilde{A}(1)$ correspondant à ces mesures sont définies dans $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$ par prolongement des observables $A(1)$ agissant dans $\mathcal{E}(1)$ seulement [1] (*cf.* Chapitre II, § F-2-b) :

$$A(1) \Longrightarrow \tilde{A}(1) = A(1) \otimes \mathbb{1}(2) \tag{1}$$

$\mathbb{1}(2)$ étant l'opérateur identité dans $\mathcal{E}(2)$.

Le spectre de $\tilde{A}(1)$ dans $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$ est le même que celui de $A(1)$ dans $\mathcal{E}(1)$. Par contre, nous avons vu que toutes les valeurs propres de $\tilde{A}(1)$ sont dégénérées dans $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$, même si aucune d'elles ne l'est dans $\mathcal{E}(1)$ pour $A(1)$ [à condition bien sûr que la dimension de $\mathcal{E}(2)$ soit supérieure à 1]. Lorsqu'on fait une mesure sur le seul système (1), on est donc dans un cas où le système global peut se trouver dans plusieurs états différents après la mesure, quel qu'en soit le résultat (l'état après la mesure dépend non seulement du résultat mais également de l'état avant la mesure). Cette multiplicité d'états se comprend bien d'un point de vue physique : elle correspond aux degrés de liberté du système (2), sur lequel on ne cherche à obtenir aucune information dans la mesure.

1. Pour plus de clarté, nous conserverons dans ce complément des notations différentes pour $A(1)$ et son prolongement $\tilde{A}(1)$.

Soit $P_n(1)$ le projecteur, dans $\mathcal{E}(1)$, sur le sous-espace propre relatif à la valeur propre a_n de $A(1)$:

$$P_n(1) = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i(1)\rangle \langle u_n^i(1)| \tag{2}$$

où les kets $|u_n^i(1)\rangle$ sont g_n vecteurs propres orthonormés associés à a_n. Soit $\tilde{P}_n(1)$ le projecteur, dans $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$, sur le sous-espace propre relatif à la même valeur propre a_n de $\tilde{A}(1)$; $\tilde{P}_n(1)$ s'obtient par prolongement de $P_n(1)$ dans $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2)$:

$$\tilde{P}_n(1) = P_n(1) \otimes \mathbb{1}(2) \tag{3}$$

Pour écrire l'opérateur identité $\mathbb{1}(2)$ de $\mathcal{E}(2)$, utilisons la relation de fermeture relative à une base orthonormée quelconque $\{|v_k(2)\rangle\}$ de $\mathcal{E}(2)$:

$$\mathbb{1}(2) = \sum_k |v_k(2)\rangle \langle v_k(2)| \tag{4}$$

Il vient alors, en portant (4) dans (3) et en utilisant (2) :

$$\tilde{P}_n(1) = \sum_{i=1}^{g_n} \sum_k |u_n^i(1)v_k(2)\rangle \langle u_n^i(1)v_k(2)| \tag{5}$$

Connaissant alors l'état $|\psi\rangle$ du système global (supposé normé à 1), nous pouvons calculer la probabilité $\mathcal{P}^{(1)}(a_n)$ de trouver le résultat a_n lorsque l'on mesure $A(1)$ sur la partie (1) de ce système. En utilisant la formule générale (B-14) du Chapitre III, qui donne ici :

$$\mathcal{P}^{(1)}(a_n) = \langle\psi|\tilde{P}_n(1)|\psi\rangle \tag{6}$$

on trouve :

$$\mathcal{P}^{(1)}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} \sum_k |\langle u_n^i(1)v_k(2)|\psi\rangle|^2 \tag{7}$$

De même, d'après la formule (B-31) du Chapitre III, l'état $|\psi'\rangle$ du système après la mesure est donné par :

$$|\psi'\rangle = \frac{\tilde{P}_n(1)|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\tilde{P}_n(1)|\psi\rangle}} \tag{8}$$

c'est-à-dire encore, en utilisant (5) :

$$|\psi'\rangle = \frac{\sum\limits_{i=1}^{g_n} \sum\limits_k |u_n^i(1)v_k(2)\rangle \langle u_n^i(1)v_k(2)|\psi\rangle}{\sqrt{\sum\limits_{i=1}^{g_n} \sum\limits_k |\langle u_n^i(1)v_k(2)|\psi\rangle|^2}} \tag{9}$$

Remarques:

(*i*) Le choix d'une base orthonormée, $\{|v_k(2)\rangle\}$, dans $\mathcal{E}(2)$ est arbitraire. On voit sur (3), (6) et (8) que les prévisions concernant le sous-système (1) ne dépendent pas de ce choix. Physiquement, on comprend bien que, si aucune mesure n'est effectuée sur le système (2), aucun état ou ensemble d'états de ce système ne peut jouer de rôle privilégié.

(*ii*) Si l'état $|\psi\rangle$ avant la mesure est un produit tensoriel :

$$|\psi\rangle = |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \tag{10}$$

[$\varphi(1)\rangle$ et $|\chi(2)\rangle$ étant deux états normés de $\mathcal{E}(1)$ et $\mathcal{E}(2)$], on voit aisément en utilisant (3) et (8) que l'état $|\psi'\rangle$ est également un produit tensoriel :

$$|\psi'\rangle = |\varphi'(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \tag{11}$$

avec :

$$|\varphi'(1)\rangle = \frac{P_n(1)|\varphi(1)\rangle}{\sqrt{\langle\varphi(1)|P_n(1)|\varphi(1)\rangle}} \tag{12}$$

L'état du système (1) a donc changé, mais pas celui du système (2).

(*iii*) Si la valeur propre a_n de $A(1)$ est non dégénérée dans $\mathcal{E}(1)$, ou plus généralement si $A(1)$ symbolise en fait un ensemble complet d'observables de $\mathcal{E}(1)$ qui commutent, l'indice i n'est plus nécessaire dans la formule (2) et celles qui suivent. On voit alors que l'état du système après une mesure qui a donné le résultat a_n peut toujours se mettre sous la forme d'un produit de deux vecteurs. En effet, l'égalité (9) peut alors s'écrire sous la forme :

$$|\psi'\rangle = |u_n(1)\rangle \otimes |\chi'(2)\rangle \tag{13}$$

où le vecteur normé $|\chi'(2)\rangle$ de $\mathcal{E}(2)$ est donné par :

$$|\chi'(2)\rangle = \frac{\sum_k |v_k(2)\rangle\,\langle u_n(1)v_k(2)|\psi\rangle}{\sqrt{\sum_k |\langle u_n(1)v_k(2)|\psi\rangle|^2}} \tag{14}$$

Donc, quel que soit l'état $|\psi\rangle$ du système global avant la mesure, l'état de ce système après une mesure portant sur la seule partie (1) est toujours un produit tensoriel lorsque cette mesure est complète en ce qui concerne la partie (1) [bien que partielle vis-à-vis du système global (1) + (2)].

2. Signification physique d'un état produit tensoriel

Pour voir ce que représente physiquement un état produit, appliquons les résultats du paragraphe précédent au cas particulier où l'état initial du système global est de la forme (10). On obtient immédiatement, en utilisant (6) et (3) :

$$\mathcal{P}^{(1)}(a_n) = \langle\varphi(1)\chi(2)|P_n(1) \otimes \mathbb{1}(2)|\varphi(1)\chi(2)\rangle \tag{15}$$

La définition même du produit tensoriel $P_n(1) \otimes \mathbb{1}(2)$ et le fait que $|\chi(2)\rangle$ est normé, nous permettent alors d'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^{(1)}(a_n) &= \langle\varphi(1)|P_n(1)|\varphi(1)\rangle \, \langle\chi(2)|\mathbb{1}(2)|\chi(2)\rangle \\ &= \langle\varphi(1)|P_n(1)|\varphi(1)\rangle \end{aligned} \tag{16}$$

$\mathcal{P}^{(1)}(a_n)$ ne dépend pas de $|\chi(2)\rangle$, mais seulement de $|\varphi(1)\rangle$. Lorsque l'état du système global a la forme (10), toute prévision physique relative à un seul des deux systèmes ne dépend donc pas de l'état dans lequel se trouve l'autre, et s'exprime entièrement en fonction de $|\varphi(1)\rangle$ [ou de $|\chi(2)\rangle$], suivant qu'on observe le système (1) seul [ou le système (2) seul].

On peut donc considérer qu'un état produit $|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$ représente la simple juxtaposition de deux systèmes, l'un dans l'état $|\varphi(1)\rangle$, l'autre dans l'état $|\chi(2)\rangle$. On dit encore que, dans un tel état, les deux systèmes sont *sans corrélations* (de manière plus précise, les résultats de deux types de mesures portant soit sur un système, soit sur l'autre, correspondent à des *variables aléatoires indépendantes).* Une telle situation est réalisée lorsque les deux systèmes ont été préparés séparément dans les états $|\varphi(1)\rangle$ et $|\chi(2)\rangle$ et qu'on les réunit ensuite, sans qu'ils interagissent.

3. Signification physique d'un état qui n'est pas un produit tensoriel

Considérons maintenant le cas où l'état du système global n'est pas un état produit, c'est-à-dire celui où $|\psi\rangle$ ne peut être écrit sous la forme $|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$. Les prévisions des résultats de mesures portant sur un seul des deux systèmes ne peuvent plus alors s'exprimer en fonction d'un ket $|\varphi(1)\rangle$ [ou $|\chi(2)\rangle$] dans lequel se trouverait le système (1) [ou (2)] ; il faut dans ce cas utiliser les formules générales (6) et (7) pour connaître les probabilités des différents résultats possibles. Nous admettrons ici sans démonstration qu'une telle situation reflète en général l'existence de *corrélations* entre les systèmes (1) et (2) [les résultats de mesures portant soit sur le système (1), soit sur le système (2), correspondent à des variables aléatoires qui ne sont pas indépendantes, et peuvent donc présenter des corrélations]. On peut montrer, par exemple, qu'une interaction entre les deux systèmes transforme un état initial produit en un état qui n'est plus un produit : toute interaction entre deux systèmes introduit donc en général des corrélations entre eux.

On peut également se demander comment, lorsque l'état du système global n'est pas un produit $|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$, on peut caractériser chaque système partiel (1) ou (2), puisqu'on ne peut plus lui associer le ket $|\varphi(1)\rangle$ [ou $|\chi(2)\rangle$]. Cette question est très importante car tout système physique a en général interagi avec d'autres systèmes dans le passé (même si, à l'instant où on l'étudie, il est isolé). L'état du système global : { système (1) + systèmes (2) avec lesquels il a interagi dans le passé } n'est donc pas en général un état produit, et il n'est pas possible d'associer au système (1) seul un vecteur d'état $|\varphi(1)\rangle$. Pour résoudre ces difficultés, il faut décrire le système (1), non plus par un vecteur d'état, mais par un opérateur, appelé opérateur densité. Quelques indications sur le formalisme correspondant, qui est à la base de la mécanique statistique quantique, sont données dans le Complément E_{III} E_{III} (§ 5-b).

Cependant, le système (1) peut toujours être décrit par un vecteur d'état lorsque l'on a effectué sur lui un ensemble complet de mesures. En effet, quel que

soit l'état du système global (1) + (2) avant la mesure, nous avons vu plus haut [*cf.* formules (13) et (14)] qu'une mesure complète sur le système (1) place le système global dans un état produit, le vecteur associé à (1) étant le vecteur propre unique (à un facteur multiplicatif près) associé aux résultats de l'ensemble complet de mesures faites sur lui. Cet ensemble de mesures a donc fait disparaître toutes les corrélations résultant des interactions antérieures entre les deux systèmes. Si, au moment de la mesure, le système (2) est déjà loin et n'interagit plus avec le système (1), on peut ensuite complètement l'oublier.

Remarque:

On peut aisément vérifier sur (14) que le vecteur d'état $|\chi'(2)\rangle$ associé au système (2) après la mesure dépend, lorsque l'état $|\psi\rangle$ avant la mesure n'est pas un état produit, du résultat de l'ensemble complet de mesures faites sur le système (1) [rappelons que ce n'est pas le cas lorsque $|\psi\rangle$ est un état produit ; *cf.* remarque (*ii*) du § 1], Ce résultat peut a priori paraître étonnant : en effet, l'état du système (2) après un ensemble de mesures effectuées sur le système (1) dépend du résultat de ces mesures, même si le système (2) est, au moment de la mesure, déjà très loin du système (1) et n'interagit plus avec lui. A ce "paradoxe", qui a été étudié en détail par certains physiciens, sont attachés les noms d'Einstein, Podolsky et Rosen.

Références et conseils de lecture :

Paradoxe de Einstein, Podolsky et Rosen : voir sous-section "Variables cachées et paradoxes" de la section 5 de la bibliographie ; Bohm (5.1), §§ 22.15 à 22.19 ; d'Espagnat (5.3), Chap. 7 ; Jammer (5.12), Chap. 6.

Photons issus de la désintégration du positronium : Feynman III (1.2), § 18.3 ; Dicke and Wittke (1.14), Chap. 7.

Complément E_{III}

L'opérateur densité

1. Position du problème

Jusqu'ici, nous avons considéré des systèmes dont l'état est parfaitement connu ; nous avons montré comment on peut étudier leur évolution au cours du temps et prévoir les résultats des diverses mesures effectuées sur eux. Pour déterminer l'état d'un système à un instant donné, il suffit d'ailleurs d'effectuer sur le système un ensemble de mesures correspondant à un E.C.O.C. Par exemple, dans l'expérience étudiée au § A-3 du Chapitre I, l'état de polarisation des photons est parfaitement connu lorsque le faisceau lumineux a traversé le polariseur.

En pratique cependant, l'état du système n'est souvent qu'imparfaitement déterminé. C'est ce qui se passe par exemple pour l'état de polarisation des photons issus d'une source de lumière naturelle (non polarisée), ou encore pour les atomes d'un jet émis par un four à la température T, pour lesquels l'énergie cinétique n'est connue que de manière statistique. Le problème posé par la description quantique de tels systèmes est le suivant : comment incorporer dans le formalisme *l'information incomplète* que l'on a sur l'état du système, pour pouvoir faire ensuite des prédictions qui tiennent compte au maximum de cette information partielle ? Nous allons pour cela introduire dans ce complément un outil mathématique très commode, l'opérateur densité, qui facilite l'application simultanée des postulats de la mécanique quantique et des résultats du calcul des probabilités.

2. Notion de mélange statistique d'états

Dans tous les domaines, lorsque l'information que l'on possède sur un système est incomplète, on fait appel à la notion de probabilité. Par exemple, on sait qu'un photon issu d'une source de lumière naturelle peut avoir n'importe quel état de

polarisation, avec une probabilité égale ; de même, un système en équilibre thermodynamique à la température T a une probabilité proportionnelle à $e^{-E_n/kT}$ d'être dans un état d'énergie E_n.

Plus généralement, l'information incomplète que l'on a sur le système se présente la plupart du temps, en mécanique quantique, de la façon suivante : l'état de ce système peut être, soit l'état $|\psi_1\rangle$ avec une probabilité p_1, soit l'état $|\psi_2\rangle$ avec une probabilité p_2, ... On a évidemment :

$$p_1 + p_2 + ... = \sum_k p_k = 1 \tag{1}$$

On dit alors qu'on a affaire à un *mélange statistique* des états $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$, ... avec des probabilités p_1, p_2, ...

Voyons maintenant ce que deviennent les prévisions concernant les résultats de mesures effectuées sur ce système. Si l'état du système était $|\psi_k\rangle$, on pourrait, en utilisant les postulats énoncés au Chapitre III, déterminer la probabilité d'obtenir tel ou tel résultat de mesure ; une telle éventualité (état $|\psi_k\rangle$) ayant la probabilité p_k, il faut évidemment pondérer les résultats obtenus par p_k, puis sommer sur les différentes valeurs de k, c'est-à-dire sur tous les états du mélange statistique.

Remarques:

(*i*) Les divers états $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$, ... ne sont pas forcément orthogonaux. Cependant, on peut toujours les prendre normés ; dans ce complément, nous supposerons que c'est le cas.

(*ii*) Il faut bien noter que, dans le cas où nous nous plaçons maintenant, les probabilités interviennent à deux niveaux différents :

- d'abord, dans l'information initiale sur le système (jusqu'ici nous n'avions pas introduit de probabilités à ce stade : nous considérions en effet que le vecteur d'état était parfaitement connu, auquel cas toutes les probabilités p_k sont nulles sauf une, qui vaut 1) ;
- ensuite, lors de l'application des postulats concernant la mesure (qui conduisent en effet à des prédictions de nature probabiliste, même si l'état initial du système est parfaitement connu).

Ce sont donc des raisons totalement différentes qui nécessitent l'introduction des probabilités à ces deux niveaux : caractère incomplet de l'information initiale sur l'état du système (de telles situations sont également envisagées en mécanique statistique classique) ; incertitude (spécifiquement quantique) liée au processus de mesure.

(*iii*) Il ne faut pas confondre un système sur lequel l'information est donnée par un mélange statistique d'états (probabilité p_k pour que le vecteur d'état soit $|\psi_k\rangle$), et un système dont l'état $|\psi\rangle$ est une superposition linéaire d'états [1] :

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |\psi_k\rangle \tag{2}$$

1. Nous supposons, dans cette remarque (*iii*), que les états $|\psi_k\rangle$ sont orthonormés. Cette hypothèse n'est pas essentielle, mais elle permet de simplifier la discussion.

En effet, on dit souvent en mécanique quantique que, lorsque le vecteur d'état est le ket $|\psi\rangle$ donné en (2), "le système a une probabilité $|c_k|^2$ d'être dans l'état $|\psi_k\rangle$". De manière précise, il faut entendre par là que, si l'on effectue un ensemble de mesures correspondant à un E.C.O.C. qui admet $|\psi_k\rangle$ comme vecteur propre, la probabilité de trouver l'ensemble de valeurs propres associé à $|\psi_k\rangle$ est $|c_k|^2$. Mais nous avons bien insisté, au § E-1 du Chapitre III, sur le fait qu'un système dans l'état $|\psi\rangle$ donné en (2) *n'est pas simplement équivalent* à un système qui aurait la probabilité $|c_1|^2$ d'être dans l'état $|\psi_1\rangle$, $|c_2|^2$ d'être dans l'état $|\psi_2\rangle$, etc. En effet, pour une combinaison linéaire des $|\psi_k\rangle$, il apparaît en général entre ces états des effets d'interférence (dus aux termes croisés du type $c_k c^*_{k'}$, que l'on obtient en prenant le module au carré des amplitudes de probabilité) qui sont très importants en mécanique quantique.

On comprend donc qu'il est impossible en général de décrire un mélange statistique par un "vecteur d'état moyen" qui serait une superposition des états $|\psi_k\rangle$: en effectuant, comme nous l'avons indiqué plus haut, *une somme pondérée de probabilités,* on ne peut jamais obtenir de termes d'interférence entre les différents états $|\psi_k\rangle$ d'un mélange statistique.

3. Cas pur. Introduction de l'opérateur densité

Pour étudier le comportement d'un mélange statistique d'états, nous avons envisagé plus haut une première méthode : calcul des prévisions physiques correspondant à un état possible $|\psi_k\rangle$; pondération des résultats obtenus par la probabilité p_k associée à cet état ; sommation sur k. Bien que correcte en principe, cette méthode conduit à des calculs souvent peu commodes. Nous avons indiqué ensuite [remarque (*iii*)] qu'il est impossible d'associer au système un "vecteur d'état moyen". En fait c'est un "opérateur moyen", et non un "vecteur moyen", qui permet une description simple du mélange statistique d'états : l'opérateur densité.

Avant d'aborder l'étude de ce cas général, nous allons tout d'abord, dans ce paragraphe, revenir sur le cas simple où l'état du système est parfaitement connu (toutes les probabilités p_k sont nulles, sauf une). Nous dirons alors que le système est dans un *état pur.* Nous allons montrer qu'il est complètement équivalent de caractériser le système par son vecteur d'état $|\psi\rangle$, ou par un certain opérateur agissant dans l'espace des états, l'opérateur densité. L'intérêt de cet opérateur apparaîtra pleinement au § 4 : nous montrerons en effet que la quasi-totalité des formules où cet opérateur intervient (et que nous aurons démontrées pour le cas pur) demeurent valables pour la description d'un mélange statistique d'états.

3-a. Description par vecteur d'état

Considérons donc un système dont le vecteur d'état à l'instant t est :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|u_n\rangle \tag{3}$$

où les $\{|u_n\rangle\}$ forment une base orthonormée de l'espace des états, supposée discrète (l'extension au cas d'une base continue se faisant sans difficultés). Les coefficients

$c_n(t)$ satisfont la relation :

$$\sum_n |c_n(t)|^2 = 1 \tag{4}$$

qui exprime que $|\psi(t)\rangle$ est normé.

Si A est une observable, d'éléments de matrice :

$$\langle u_n|A|u_p\rangle = A_{np} \tag{5}$$

la valeur moyenne de A à l'instant t est :

$$\langle A\rangle(t) = \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle = \sum_{n,p} c_n^*(t)\, c_p(t)\, A_{np} \tag{6}$$

Enfin, l'équation d'évolution de $|\psi(t)\rangle$ est l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle \tag{7}$$

où $H(t)$ est l'hamiltonien du système.

3-b. Description par opérateur densité

La relation (6) montre que les coefficients $c_n(t)$ interviennent, dans les valeurs moyennes, par des expressions quadratiques du type $c_n^*(t)\, c_p(t)$; celles-ci ne sont d'ailleurs rien d'autre que les éléments de matrice de l'opérateur $|\psi(t)\rangle\, \langle\psi(t)|$, projecteur sur le ket $|\psi(t)\rangle$ (*cf.* Chapitre II, § B-3-b) ; en effet, d'après (3) :

$$\langle u_p|\psi(t)\rangle\, \langle\psi(t)|u_n\rangle = c_n^*(t)\, c_p(t) \tag{8}$$

Il est donc naturel d'introduire l'opérateur densité $\rho(t)$, défini par :

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\, \langle\psi(t)| \tag{9}$$

L'opérateur densité est représenté, dans la base $\{|u_n\rangle\}$, par une matrice, appelée *matrice densité,* dont les éléments sont :

$$\rho_{pn}(t) = \langle u_p|\rho(t)|u_n\rangle = c_n^*(t)\, c_p(t) \tag{10}$$

Nous allons montrer que la donnée de $\rho(t)$ suffit à caractériser l'état quantique du système, c'est-à-dire permet d'obtenir toutes les prédictions physiques que l'on peut calculer à partir de $|\psi(t)\rangle$. Pour cela, écrivons les formules (4), (6) et (7) en fonction de l'opérateur $\rho(t)$. D'après (10), la relation (4) indique que la somme des éléments diagonaux, de la matrice densité est égale à 1 :

$$\sum_n |c_n(t)|^2 = \sum_n \rho_{nn}(t) = \mathrm{Tr}\, \rho(t) = 1 \tag{11}$$

D'autre part, en utilisant (5) et (10), on transforme la formule (6) en :

$$\begin{aligned}\langle A\rangle(t) &= \sum_{n,p}\langle u_p|\rho(t)|u_n\rangle\, \langle u_n|A|u_p\rangle \\ &= \sum_p \langle u_p|\rho(t)A|u_p\rangle \\ &= \mathrm{Tr}\, \{\rho(t)A\}\end{aligned} \tag{12}$$

Enfin, l'évolution dans le temps de l'opérateur $\rho(t)$ se déduit de l'équation de Schrödinger (7) :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(t) &= \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle\right)\langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi(t)|\right)\\ &= \frac{1}{i\hbar}H(t)|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| + \frac{1}{(-i\hbar)}|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|H(t)\\ &= \frac{1}{i\hbar}\left[H(t),\, \rho(t)\right] \end{aligned} \tag{13}$$

Donc, en termes d'opérateur densité, la conservation de la probabilité s'exprime par :

$$\mathrm{Tr}\,\rho(t) = 1 \tag{14}$$

La valeur moyenne d'une observable A se calcule par la formule :

$$\langle A\rangle(t) = \mathrm{Tr}\,\{A\rho(t)\} = \mathrm{Tr}\,\{\rho(t)A\} \tag{15}$$

et l'évolution dans le temps obéit à l'équation :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(t) = \left[H(t),\, \rho(t)\right] \tag{16}$$

Pour être complet, il faudrait aussi que nous indiquions comment calculer, à partir de $\rho(t)$, les probabilités $\mathcal{P}(a_n)$ des différents résultats a_n que peut donner la mesure d'une observable A à l'instant t. En réalité, on peut utiliser pour cela la formule (15). En effet, nous savons [voir l'équation (B-14) du Chapitre III] que $\mathcal{P}(a_n)$ peut s'écrire comme une valeur moyenne, celle du projecteur P_n sur le sous-espace propre associé à a_n :

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle\psi(t)|P_n|\psi(t)\rangle \tag{17}$$

En utilisant (15), on obtient donc :

$$\mathcal{P}(a_n) = \mathrm{Tr}\,\{P_n\,\rho(t)\} \tag{18}$$

3-c. Propriétés de l'opérateur densité dans un cas pur

Dans un cas pur, un système peut être décrit aussi bien par un opérateur densité que par un vecteur d'état. L'opérateur densité présente toutefois un certain nombre d'avantages.

Tout d'abord, on voit sur (9) que deux vecteurs d'état $|\psi(t)\rangle$ et $\mathrm{e}^{i\theta}|\psi(t)\rangle$ (où θ est un nombre réel), qui décrivent le même état physique, correspondent au même opérateur densité ; l'usage de cet opérateur supprime donc les inconvénients liés à l'existence d'un facteur de phase global arbitraire pour le vecteur d'état. De plus, on voit sur (14), (15) et (18) que les formules utilisant l'opérateur densité sont linéaires par rapport à ce dernier, alors que les expressions (6) et (17) sont quadratiques par rapport à $|\psi(t)\rangle$; il s'agit là d'une propriété importante qui sera utile dans la suite.

Signalons enfin quelques propriétés de $\rho(t)$, qui se déduisent immédiatement de sa définition (9) :

$$\rho^\dagger(t) = \rho(t) \tag{19}$$

(l'opérateur densité est hermitique)

$$\rho^2(t) = \rho(t) \tag{20}$$

$$\mathrm{Tr}\,\rho^2(t) = 1 \tag{21}$$

Ces deux dernières égalités, qui découlent du fait que $\rho(t)$ est un projecteur, ne sont vraies que dans un cas pur ; nous verrons plus loin qu'elles ne sont pas vérifiées dans le cas d'un mélange statistique d'états.

4. Mélange statistique d'états (cas non pur)

4-a. Définition de l'opérateur densité

Revenons maintenant au cas général décrit au § 1, et considérons un système pour lequel (à un instant donné) les différentes probabilités p_1, p_2, ... p_k, ... sont quelconques, à condition de satisfaire les relations :

$$\begin{cases} 0 \leq p_1,\, p_2,\, ...,\, p_k,\, ... \leq 1 \\ \sum\limits_k p_k = 1 \end{cases} \tag{22}$$

Comment calculer dans ces conditions la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$ pour qu'une mesure de l'observable A donne le résultat a_n ?

Soit :

$$\mathcal{P}_k(a_n) = \langle\psi_k|P_n|\psi_k\rangle \tag{23}$$

la probabilité que l'on aurait de trouver a_n, si le vecteur d'état était $|\psi_k\rangle$. Pour obtenir la probabilité cherchée $\mathcal{P}(a_n)$, il faut, comme nous l'avons déjà indiqué, pondérer $\mathcal{P}_k(a_n)$ par p_k, puis sommer sur k :

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_k p_k\, \mathcal{P}_k(a_n) \tag{24}$$

Or, d'après (18), on a :

$$\mathcal{P}_k(a_n) = \mathrm{Tr}\,\{\rho_k\, P_n\} \tag{25}$$

où :

$$\rho_k = |\psi_k\rangle\,\langle\psi_k| \tag{26}$$

est l'opérateur densité correspondant à l'état $|\psi_k\rangle$. Reportons (25) dans (24) ; il vient :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(a_n) &= \sum_k \rho_k\, \mathrm{Tr}\,\{\rho_k\, P_n\} \\ &= \mathrm{Tr}\left\{\sum_k p_k\, \rho_k\, P_n\right\} \\ &= \mathrm{Tr}\,\{\rho P_n\} \end{aligned} \tag{27}$$

où l'on a posé :

$$\rho = \sum_k p_k\, \rho_k \tag{28}$$

Nous voyons donc que, grâce à la linéarité des formules qui utilisent l'opérateur densité, toutes les prédictions physiques peuvent s'exprimer en fonction de ρ, moyenne des opérateurs densité ρ_k ; ρ est par définition l'opérateur densité du système.

4-b. Propriétés générales de l'opérateur densité

Les coefficients p_k étant réels, ρ est évidemment un opérateur hermitique comme chacun des ρ_k.

Calculons la trace de ρ ; elle vaut :

$$\operatorname{Tr}\rho = \sum_k p_k \operatorname{Tr}\rho_k \tag{29}$$

Or, comme nous l'avons vu dans le § 3-b, la trace de ρ_k vaut toujours 1 ; il s'ensuit que :

$$\operatorname{Tr}\rho = \sum_k p_k = 1 \tag{30}$$

La relation (14) est donc vérifiée dans le cas général.

Nous avons déjà donné en (27) l'expression qui permet de calculer, en fonction de ρ, la probabilité $\mathcal{P}(a_n)$; à partir de cette expression, on peut généraliser sans difficultés la formule (15) aux mélanges statistiques :

$$\begin{aligned}\langle A\rangle &= \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n) = \operatorname{Tr}\left\{\rho \sum_n a_n P_n\right\}\\ &= \operatorname{Tr}\{\rho A\}\end{aligned} \tag{31}$$

[on a utilisé la formule (D-36-b) du Chapitre II].

Calculons maintenant l'évolution dans le temps de l'opérateur densité. Pour cela nous allons supposer que, contrairement à l'état du système, son hamiltonien $H(t)$ est parfaitement connu. Il s'ensuit que, le système ayant à l'instant initial t_0 la probabilité p_k d'être dans l'état $|\psi_k\rangle$, il a la même probabilité p_k d'être à un instant ultérieur t dans l'état $|\psi_k(t)\rangle$ donné par :

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi_k(t)\rangle = H(t)|\psi_k(t)\rangle \\ |\psi_k(t_0)\rangle = |\psi_k\rangle \end{cases} \tag{32}$$

L'opérateur densité à l'instant t sera alors :

$$\rho(t) = \sum_k p_k \rho_k(t) \tag{33}$$

avec :

$$\rho_k(t) = |\psi_k(t)\rangle \langle\psi_k(t)| \tag{34}$$

D'après (16), $\rho_k(t)$ obéit à l'équation d'évolution :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho_k(t) = [H(t), \rho_k(t)] \tag{35}$$

La linéarité des formules (33) et (35) par rapport aux $\rho_k(t)$ entraîne :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(t) = [H(t), \rho(t)] \tag{36}$$

Cette équation donne l'évolution dans le temps de l'opérateur densité ; elle est l'équivalent, pour cet opérateur, de l'équation de Schrödinger pour le vecteur d'état. On la désigne parfois comme "équation de von Neumann".

Nous pouvons donc généraliser à un mélange statistique d'états toutes les équations du § 3, à l'exception toutefois de (20) et (21) ; en effet, ρ n'étant plus un projecteur, on a en général [2] :

$$\rho^2 \neq \rho \tag{37}$$

et, par suite :

$$\mathrm{Tr}\,\rho^2 \leq 1 \tag{38}$$

Il suffit d'ailleurs que l'une des équations, (20) ou (21), soit satisfaite pour que l'on puisse affirmer qu'on a affaire à un état pur.

On voit enfin sur la définition (28) que, quel que soit le ket $|u\rangle$, on a :

$$\begin{aligned}\langle u|\rho|u\rangle &= \sum_k p_k \langle u|\rho_k|u\rangle \\ &= \sum_k p_k |\langle u|\psi_k\rangle|^2\end{aligned} \tag{39}$$

et par suite :

$$\langle u|\rho|u\rangle \geq 0 \tag{40}$$

ρ est donc un opérateur positif.

4-c. Populations ; cohérences

Quelle est la signification physique des éléments de matrice ρ_{np} de ρ dans la base $\{|u_n\rangle\}$?

2. Supposons par exemple les états $|\psi_k\rangle$ orthogonaux entre eux. Dans une base orthonormée comprenant les $|\psi_k\rangle$, la matrice densité ρ est diagonale et ses éléments sont les p_k. Pour obtenir ρ^2, il suffit de remplacer p_k par p_k^2. Les relations (37) et (38) découlent alors du fait que les p_k sont toujours inférieurs à 1 (sauf dans le cas particulier où un seul d'entre eux est non nul : cas pur).

Considérons tout d'abord l'élément diagonal ρ_{nn}. D'après (28), on a :

$$\rho_{nn} = \sum_k p_k [\rho_k]_{nn} \tag{41}$$

c'est-à-dire, en utilisant (26) et en introduisant les composantes :

$$c_n^{(k)} = \langle u_n | \psi_k \rangle \tag{42}$$

de $|\psi_k\rangle$ dans la base $\{|u_n\rangle\}$:

$$\rho_{nn} = \sum_k p_k \left| c_n^{(k)} \right|^2 \tag{43}$$

$\left| c_n^{(k)} \right|^2$ est un nombre réel, positif, dont l'interprétation physique est la suivante : c'est la probabilité, si l'état du système est $|\psi_k\rangle$, de trouver, lors d'une mesure, ce système dans l'état $|u_n\rangle$. D'après (41), ρ_{nn} représente, compte tenu de l'indétermination sur l'état avant la mesure, la probabilité moyenne de trouver le système dans l'état $|u_n\rangle$. On appelle pour cette raison ρ_{nn} *population* de l'état $|u_n\rangle$: si l'on effectue la même mesure avec les mêmes conditions initiales un grand nombre N de fois, on trouvera $N\rho_{nn}$ systèmes dans l'état $|u_n\rangle$. Il ressort clairement de (43) que ρ_{nn} est un nombre réel et positif, qui n'est égal à zéro que si tous les $|c_n^{(k)}|^2$ sont nuls.

Un calcul analogue au précédent donne pour l'élément non diagonal ρ_{np} l'expression suivante :

$$\rho_{np} = \sum_k p_k \; c_n^{(k)} c_p^{(k)*} \tag{44}$$

$c_n^{(k)} c_p^{(k)*}$ est un terme croisé, du type de ceux étudiés au § E-1 du Chapitre III ; il traduit les effets d'interférence entre les états $|u_n\rangle$ et $|u_p\rangle$ qui peuvent apparaître lorsque l'état $|\psi_k\rangle$ est une superposition linéaire cohérente de ces états. D'après (44), ρ_{np} est la moyenne de ces termes croisés, prise sur tous les états possibles du mélange statistique. A la différence de ce qui se passe pour les populations, ρ_{np} peut être nul même si aucun des produits $c_n^{(k)} c_p^{(k)*}$ ne l'est. En effet, alors que ρ_{nn} est une somme de nombres réels et positifs (ou nuls), ρ_{np} est une somme de nombres complexes. Si ρ_{np} est nul, cela signifie que la moyenne (44) a fait disparaître tous les effets d'interférence entre $|u_n\rangle$ et $|u_p\rangle$; au contraire, si ρ_{np} est différent de zéro, il subsiste entre ces états une certaine cohérence. C'est pourquoi les éléments non diagonaux de p sont souvent désignés sous le nom de *cohérences.*

Remarques:

(i) La distinction entre populations et cohérences dépend évidemment de la base $\{|u_n\rangle\}$ choisie dans l'espace des états. Comme ρ est hermitique, on peut toujours trouver une base orthonormée $\{|\chi_l\rangle\}$ où ρ est diagonal. ρ peut alors s'écrire :

$$\rho = \sum_l \pi_l |\chi_l\rangle \langle \chi_l| \tag{45}$$

Comme ρ est positif et que Tr $\rho = 1$, on a :

$$\begin{cases} 0 \leq \pi_l \leq 1 \\ \sum_l \pi_l = 1 \end{cases} \tag{46}$$

On peut alors considérer que ρ décrit un mélange statistique des états $|\chi_l\rangle$ avec les probabilités π_l (il n'y a pas de cohérences entre les états $|\chi_l\rangle$).

(*ii*) Si les kets $|u_n\rangle$sont les vecteurs propres de l'hamiltonien H, supposé indépendant du temps :

$$H|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle \tag{47}$$

on obtient immédiatement à partir de (36) :

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho_{nn}(t) = 0 \\ i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho_{np}(t) = (E_n - E_p)\rho_{np} \end{cases} \tag{48}$$

soit :

$$\begin{cases} \rho_{nn}(t) = \text{constante} \\ \rho_{np}(t) = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}(E_p - E_n)t}\rho_{np}(0) \end{cases} \tag{49}$$

Les populations sont constantes, et les cohérences oscillent aux fréquences de Bohr du système.

(*iii*) En utilisant (40), on peut démontrer l'inégalité :

$$\rho_{nn}\rho_{pp} \geq |\rho_{np}|^2 \tag{50}$$

Il s'ensuit par exemple que ρ ne peut avoir de cohérences qu'entre états dont les populations ne sont pas nulles.

5. Exemples d'utilisation de l'opérateur densité

5-a. Système en équilibre thermodynamique

Le premier exemple que nous allons citer est emprunté à la mécanique statistique quantique. Considérons un système en équilibre thermodynamique avec un thermostat à la température absolue T. On peut montrer que son opérateur densité est alors :

$$\rho = Z^{-1}\,\mathrm{e}^{-H/kT} \tag{51}$$

où H est l'opérateur hamiltonien du système, k la constante de Boltzmann, et Z un coefficient de normalisation choisi de sorte que la trace de ρ soit égale à 1 :

$$Z = \text{Tr}\left(\mathrm{e}^{-H/kT}\right) \tag{52}$$

(Z est appelé “fonction de partition”).

Dans la base $\{|u_n\rangle\}$ des vecteurs propres de H, on a (*cf.* Complément B_{II} § 4-a) :

$$\begin{aligned} \rho_{nn} &= Z^{-1}\,\langle u_n|\mathrm{e}^{-H/kT}|u_n\rangle \\ &= Z^{-1}\,\mathrm{e}^{-E_n/kT} \end{aligned} \tag{53}$$

et :

$$\begin{aligned} \rho_{np} &= Z^{-1}\,\langle u_n|\mathrm{e}^{-H/kT}|u_p\rangle \\ &= Z^{-1}\,\mathrm{e}^{-E_p/kT}\,\langle u_n|u_p\rangle \\ &= 0 \end{aligned} \tag{54}$$

A l'équilibre thermodynamique, les populations des états stationnaires sont des fonctions exponentiellement décroissantes de l'énergie (cette décroissance est d'autant plus rapide que la température T est plus basse), et les cohérences entre états stationnaires sont nulles.

5-b. Description séparée d'une partie d'un système physique. Notion de trace partielle

Nous allons revenir maintenant sur le problème évoqué au § 3 du Complément D_{III}. Considérons deux systèmes différents (1) et (2) et le système global (1) + (2), dont l'espace des états est le produit tensoriel :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2) \tag{55}$$

Soit $\{|u_n(1)\rangle\}$ une base de $\mathcal{E}(1)$, $\{|v_p(2)\rangle\}$ une base de $\mathcal{E}(2)$; les kets $|u_n(1)\rangle\;|v_p(2)\rangle$ forment une base de $\mathcal{E}$.

L'opérateur densité ρ du système global est un opérateur qui agit dans $\mathcal{E}$. Nous avons vu dans le Chapitre II (*cf.* § F-2-b) comment on peut prolonger dans $\mathcal{E}$ un opérateur n'agissant que dans $\mathcal{E}(1)$ [ou $\mathcal{E}(2)$] ; nous allons montrer ici comment on peut faire l'opération inverse, c'est-à-dire construire à partir de ρ un opérateur $\rho(1)$ [ou $\rho(2)$] n'agissant que dans $\mathcal{E}(1)$ [ou $\mathcal{E}(2)$] et permettant de faire toutes les prévisions physiques sur des mesures ne portant que sur le système (1) [ou le système (2)] ; cette opération sera appelée trace partielle par rapport à (2) [ou (1)].

Introduisons l'opérateur $\rho(1)$ dont les éléments de matrice sont :

$$\langle u_n(1)|\rho(1)|u_{n'}(1)\rangle = \sum_p \left(\langle u_n(1)|\langle v_p(2)|\right)\rho\left(|u_{n'}(1)\rangle|v_p(2)\rangle\right) \tag{56}$$

Par définition, $\rho(1)$ est obtenu à partir de ρ par l'opération de trace partielle sur (2) :

$$\rho(1) = \mathrm{Tr}_2\rho \tag{57}$$

De même, l'opérateur :

$$\rho(2) = \mathrm{Tr}_1\rho \tag{58}$$

a pour éléments de matrice :

$$\langle v_p(2)|\rho(2)|v_{p'}(2)\rangle = \sum_n \Big(\langle u_n(1)|\langle v_p(2)|\Big)\rho\Big(|u_n(1)\rangle|v_{p'}(2)\rangle\Big) \tag{59}$$

On comprend bien pourquoi ces opérations sont appelées traces partielles. En effet, la trace (totale) de ρ est :

$$\text{Tr}\rho = \sum_n \sum_p \Big(\langle u_n(1)|\langle v_p(2)|\Big)\rho\Big(|u_n(1)\rangle|v_p(2)\rangle\Big) \tag{60}$$

La différence entre (60) et (56) [ou (59)] est la suivante : pour les traces partielles, on n'impose pas aux indices n et n' (ou p et p') d'être égaux et on n'effectue la sommation que sur p (ou n). On a d'ailleurs :

$$\text{Tr}\rho = \text{Tr}_1(\text{Tr}_2\rho) = \text{Tr}_2(\text{Tr}_1\rho) \tag{61}$$

$\rho(1)$ et $\rho(2)$ sont donc, comme ρ, des opérateurs de trace égale à 1 ; on peut vérifier sur leurs définitions qu'ils sont hermitiques et, de manière générale, qu'ils satisfont toutes les propriétés d'un opérateur densité (*cf.* § 4-b).

Soit maintenant $A(1)$ une observable agissant dans $\mathcal{E}(1)$, $\tilde{A}(1) = A(1) \otimes \mathbb{1}(2)$ son prolongement dans $\mathcal{E}$; on obtient, en utilisant (31), la définition de la trace, et la relation de fermeture sur la base $\{|u_n(1)\rangle|v_p(2)\rangle\}$:

$$\begin{aligned}\langle\tilde{A}(1)\rangle &= \text{Tr}\ \left\{\rho\tilde{A}(1)\right\} \\ &= \sum_{n,p}\sum_{n',p'} \Big(\langle u_n(1)|\langle v_p(2)|\Big)\rho\Big(|u_{n'}(1)\rangle|v_{p'}(2)\rangle\Big) \\ &\qquad\qquad \times \Big(\langle u_{n'}(1)|\langle v_{p'}(2)|\Big)A(1)\otimes\mathbb{1}(2)\Big(|u_n(1)\rangle|v_p(2)\rangle\Big) \\ &= \sum_{n,p,n',p'} \Big(\langle u_n(1)|\langle v_p(2)|\Big)\rho\Big(|u_{n'}(1)\rangle|v_{p'}(2)\rangle\Big) \\ &\qquad\qquad \times \langle u_{n'}(1)|A(1)|u_n(1)\rangle\langle v_{p'}(2)|v_p(2)\rangle\end{aligned} \tag{62}$$

Or :

$$\langle v_{p'}(2)|v_p(2)\rangle = \delta_{pp'} \tag{63}$$

On peut donc écrire (62) sous la forme :

$$\langle\tilde{A}(1)\rangle = \sum_{n,n'}\left[\sum_p \langle u_n(1)v_p(2)|\rho|u_{n'}(1)v_p(2)\rangle\right]\langle u_{n'}(1)|A(1)|u_n(1)\rangle \tag{64}$$

On reconnaît dans le crochet qui figure au 2ème membre de (64) l'élément de matrice de $\rho(1)$ défini en (56). On a donc :

$$\begin{aligned}\langle\tilde{A}(1)\rangle &= \sum_{n,n'}\langle u_n(1)|\rho(1)|u_{n'}(1)\rangle\langle u_{n'}(1)|A(1)|u_n(1)\rangle \\ &= \sum_n \langle u_n(1)|\rho(1)A(1)|u_n(1)\rangle \\ &= \text{Tr}\ \{\rho(1)A(1)\}\end{aligned} \tag{65}$$

Comparons ce résultat à (31) ; nous voyons que la trace partielle $\rho(1)$ permet de calculer toutes les valeurs moyennes $\langle\tilde{A}(1)\rangle$ comme si le système (1) était seul et avait $\rho(1)$ comme opérateur densité. En faisant la même remarque que pour la formule (17), on voit que $\rho(1)$ permet également d'obtenir les probabilités de tous les résultats de mesures portant sur le système (1) seul.

Remarques:

(*i*) Nous avons vu dans le Complément D_{III} qu'il est impossible d'attribuer un vecteur d'état au système (1) [ou (2)] lorsque l'état du système global $\{(1)+(2)\}$ n'est pas un état produit. Nous voyons maintenant que l'opérateur densité est un outil beaucoup plus simple que le vecteur d'état : dans tous les cas en effet (que le système global soit dans un état produit ou non, qu'il corresponde à un cas pur ou à un mélange statistique) on peut toujours, grâce à l'opération de trace partielle, attribuer un opérateur densité au sous-système (1) [ou (2)], qui permet de calculer toutes les prévisions physiques sur ce sous-système.

(*ii*) Même si ρ décrit un état pur ($\mathrm{Tr}\,\rho^2 = 1$), il n'en est pas de même en général des opérateurs densités $\rho(1)$ et $\rho(2)$ obtenus à partir de ρ par trace partielle : on vérifie en effet sur (56) [ou (59)] que $\mathrm{Tr}\,\{\rho^2(1)\}$ diffère en général de 1 [de même que $\mathrm{Tr}\,\{\rho^2(2)\}$] ; on retrouve ainsi d'une autre façon le fait qu'il n'est pas possible en général d'attribuer un vecteur d'état à (1) [ou (2)], sauf bien sûr si l'état du système global est un état produit.

(*iii*) Si le système global est dans un état produit :

$$|\psi\rangle = |\varphi(1)\rangle|\chi(2)\rangle \tag{66}$$

on vérifie immédiatement que l'opérateur densité correspondant s'écrit :

$$\rho = \sigma(1) \otimes \tau(2) \tag{67}$$

avec :

$$\begin{aligned}\sigma(1) &= |\varphi(1)\rangle\langle\varphi(1)| \\ \tau(2) &= |\chi(2)\rangle\langle\chi(2)|\end{aligned} \tag{68}$$

De façon plus générale, on peut envisager des états du système global pour lesquels l'opérateur densité ρ se factorise comme en (67) [$\sigma(1)$ et $\tau(2)$ pouvant correspondre aussi bien à des mélanges statistiques qu'à des cas purs]. L'opération de trace partielle donne alors :

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}_2\,\{\sigma(1) \otimes \tau(2)\} &= \sigma(1) \\ \mathrm{Tr}_1\,\{\sigma(1) \otimes \tau(2)\} &= \tau(2)\end{aligned} \tag{69}$$

Une expression telle que (67) représente donc la simple juxtaposition d'un système (1), décrit par l'opérateur densité $\sigma(1)$, et d'un système (2), décrit par l'opérateur densité $\tau(2)$.

(*iv*) A partir d'un opérateur densité ρ quelconque [ne se factorisant pas comme en (67)], calculons $\rho(1) = \mathrm{Tr}_2\,\rho$ et $\rho(2) = \mathrm{Tr}_1\,\rho$, puis formons le produit :

$$\rho' = \rho(1) \otimes \rho(2) \tag{70}$$

A la différence du cas envisagé dans la remarque (*iii*), ρ' est en général différent de ρ : lorsque l'opérateur densité ne se factorise pas comme en (67), il y a donc une certaine “corrélation” entre les systèmes (1) et (2), qui n'est plus contenue dans l'opérateur ρ' de la formule (70).

(*v*) Si l'évolution du système global est décrite par l'équation (36), il n'est en général pas possible de trouver un opérateur hamiltonien relatif au système (1) seul qui permette d'écrire une équation analogue pour $\rho(1)$: alors que la définition, à chaque instant, de $\rho(1)$ à partir de ρ est simple, l'évolution de $\rho(1)$ est beaucoup plus difficile à décrire.

Références et conseils de lecture :

Articles de Fano (2.31), Ter Haar (2.32). Utilisation de l'opérateur densité pour l'étude des phénomènes de relaxation : Abragam (14.1), Chap. VIII ; Slichter (14.2), Chap. 5 ; Sargent, Scully et Lamb (15.5), Chap. VII.

Complément F_{III}

Opérateur d'évolution

Dans le § D-1-b du Chapitre III, nous avons vu que la transformation qui permet de passer de $|\psi(t_0)\rangle$ (vecteur d'état à l'instant initial t_0) à $|\psi(t)\rangle$ (vecteur d'état à un instant quelconque) est linéaire ; il existe donc un opérateur linéaire $U(t, t_0)$ tel que :

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \tag{1}$$

Nous nous proposons d'étudier dans ce complément les principales propriétés de $U(t, t_0)$, qui est par définition l'opérateur d'évolution du système.

1. Propriétés générales

Comme le ket $|\psi(t_0)\rangle$ est quelconque, il ressort d'abord de (1) que :

$$U(t_0, t_0) = \mathbb{1} \tag{2}$$

D'autre part, en reportant (1) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle = H(t)U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \tag{3}$$

d'où l'on déduit, pour la même raison que ci-dessus :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0) \tag{4}$$

L'équation différentielle du premier ordre (4) définit complètement $U(t, t_0)$, compte tenu de la condition initiale (2) ; notons d'ailleurs que (2) et (4) peuvent être condensées en une seule équation intégrale :

$$U(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} H(t')U(t', t_0)\mathrm{d}t' \tag{5}$$

Considérons maintenant le paramètre t_0 qui intervient dans $U(t, t_0)$ comme une variable t', au même titre que t ; nous écrivons alors (1) sous la forme :

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t')|\psi(t')\rangle \tag{6}$$

Mais $|\psi(t')\rangle$ lui-même peut être obtenu par une formule du même type :

$$|\psi(t')\rangle = U(t', t'')|\psi(t'')\rangle \tag{7}$$

Reportons (7) dans (6) ;

$$|\psi(t)\rangle = U(t,t')\,U(t',t'')|\psi(t'')\rangle \tag{8}$$

Comme d'autre part $|\psi(t)\rangle = U(t,t'')|\psi(t'')\rangle$, on en déduit, $|\psi(t'')\rangle$ étant quelconque :

$$U(t,t'') = U(t,t')\,U(t',t'') \tag{9}$$

On généralise aisément le procédé, ce qui donne :

$$U(t_n,t_1) = U(t_n,t_{n-1})\,...\,U(t_3,t_2)\,U(t_2,t_1) \tag{10}$$

où t_1, t_2, ..., t_n sont quelconques. Si l'on suppose que $t_1 < t_2 < t_3 < ... < t_n$, la formule (10) s'interprète de manière simple : pour aller de t_1 à t_n, le système progresse de t_1 à t_2, puis de t_2 à t_3, ..., puis enfin de t_{n-1} à t_n.

Faisons $t'' = t$ dans (9) ; compte tenu de (2), nous obtenons :

$$\mathbb{1} = U(t,t')\,U(t',t) \tag{11}$$

ou encore, en changeant les rôles de t et t' :

$$\mathbb{1} = U(t',t)\,U(t,t') \tag{12}$$

Nous avons donc

$$U(t',t) = U^{-1}(t,t') \tag{13}$$

Calculons maintenant l'opérateur d'évolution entre deux instants infiniment voisins. Pour cela, écrivons l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}|\psi(t)\rangle &= |\psi(t+\mathrm{d}t)\rangle - |\psi(t)\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar}H(t)|\psi(t)\rangle\mathrm{d}t \end{aligned} \tag{14}$$

c'est-à-dire :

$$|\psi(t+\mathrm{d}t)\rangle = \left[\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}H(t)\mathrm{d}t\right]|\psi(t)\rangle \tag{15}$$

Nous obtenons alors, en utilisant la définition même de $U(t+\mathrm{d}t,t)$:

$$U(t+\mathrm{d}t,t) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}H(t)\mathrm{d}t \tag{16}$$

$U(t+\mathrm{d}t,t)$ est appelé opérateur d'évolution infinitésimal. Comme $H(t)$ est hermitique, $U(t+\mathrm{d}t,t)$ est unitaire (*cf.* Complément C_{II}, § 3). Il s'ensuit que $U(t,t')$ est également unitaire : en effet, on peut diviser l'intervalle $[t,t']$ en un très grand nombre d'intervalles infinitésimaux ; la formule (10) montre alors que $U(t,t')$ est un produit d'opérateurs unitaires ; c'est donc un opérateur unitaire. On peut par suite écrire (13) sous la forme :

$$U^\dagger(t,t') = U^{-1}(t,t') = U(t',t) \tag{17}$$

Il n'est d'ailleurs pas étonnant que la transformation $U(t,t')$ soit unitaire, c'est-à-dire qu'elle conserve la norme des vecteurs sur lesquels elle agit : nous avons vu en effet dans le Chapitre III (*cf.* § D-1-c) que la norme du vecteur d'état ne change pas au cours du temps.

2. Cas des systèmes conservatifs

Lorsque l'opérateur H ne dépend pas du temps, l'équation (4) s'intégre sans difficultés ; en tenant compte de la condition initiale (2), on obtient :

$$U(t,t_0) = \mathrm{e}^{-iH(t-t_0)/\hbar} \tag{18}$$

On peut vérifier directement sur cette formule toutes les propriétés de l'opérateur d'évolution citées au § 1.

Le passage de la formule (D-52) à la formule (D-54) du Chapitre III s'effectue très simplement en utilisant (18) ; il suffit en effet d'appliquer l'opérateur $U(t,t_0)$ aux deux membres de (D-52) en remarquant que, $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ étant vecteur propre de H avec la valeur propre E_n :

$$U(t,t_0)|\varphi_{n,\tau}\rangle = \mathrm{e}^{-iH(t-t_0)/\hbar}|\varphi_{n,\tau}\rangle = \mathrm{e}^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|\varphi_{n,\tau}\rangle \tag{19}$$

Remarques:

(i) Lorsque H dépend du temps, on pourrait être tenté de croire, par analogie avec la formule (18), que l'opérateur d'évolution est égal à l'opérateur $V(t,t_0)$ défini par :

$$V(t,t_0) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} H(t')\mathrm{d}t'} \tag{20}$$

En réalité, il n'en est rien ; en effet, la dérivée d'un opérateur de la forme $\mathrm{e}^{F(t)}$ n'est en général pas égale à $F'(t)\,\mathrm{e}^{F(t)}$ (*cf.* Complément $\mathrm{B_{II}}$, § 5-c) :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}V(t,t_0) \neq H(t)V(t,t_0) \tag{21}$$

(ii) Reprenons les expériences décrites dans le § E-1-b du Chapitre III. Comme nous l'avons déjà indiqué [remarque (ii) du § E-1-b-β], il n'est pas indispensable de supposer que les mesures des diverses observables A, B et C sont très rapprochées dans le temps. Lorsque le système a le temps d'évoluer entre deux mesures successives, on peut tenir compte facilement des variations du vecteur d'état en utilisant l'opérateur d'évolution ; si t_0, t_1 et t_2 désignent respectivement les instants où sont effectuées les mesures de A, B et C, on remplace alors (E-15) et (E-17) par :

$$\mathcal{P}_a(c) = |\langle v_c|U(t_2,t_0)|u_a\rangle|^2 \tag{22}$$

$$\mathcal{P}_a(b,c) = |\langle v_c|U(t_2,t_1)|w_b\rangle|^2|\langle w_b|U(t_1,t_0)|u_a\rangle|^2 \tag{23}$$

On a alors, en utilisant (9) :

$$\begin{aligned}\langle v_c|U(t_2,t_0)|u_a\rangle &= \langle v_c|U(t_2,t_1)\,U(t_1,t_0)|u_a\rangle \\ &= \sum_b \langle v_c|U(t_2,t_1)|w_b\rangle\,\langle w_b|U(t_1,t_0)|u_a\rangle\end{aligned} \tag{24}$$

En reportant (24) dans (22) on voit, comme en (E-21), que $\mathcal{P}_a(c)$ n'est pas égal à $\sum_b \mathcal{P}_a(b,c)$.

Références et conseils de lecture :

L'opérateur d'évolution joue un rôle fondamental en théorie des collisions (voir références du Chapitre VIII) et en théorie des perturbations dépendant du temps (voir références du Chapitre XIII).

Complément G_{III}

Points de vue de Schrödinger et de Heisenberg

Dans le formalisme que nous avons développé au Chapitre III, ce sont en général des opérateurs indépendants du temps qui correspondent aux observables du système (*cf.* Chapitre III, § D-1-d) ; par exemple, les opérateurs position, impulsion, énergie cinétique d'une particule, ne dépendent pas du temps. L'évolution du système est entièrement contenue dans celle du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ [noté ici $|\psi_S(t)\rangle$ pour des raisons qui apparaîtront plus loin], et s'obtient à partir de l'équation de Schrödinger ; c'est pourquoi ce point de vue est appelé *point de vue de Schrödinger.*

On peut toutefois remarquer que toutes les prévisions de la mécanique quantique (probabilités, valeurs moyennes) s'expriment en fonction de produits scalaires d'un bra par un ket, ou d'éléments de matrice d'opérateurs ; or, comme nous l'avons vu dans le Complément C_{II}, ces quantités sont invariantes lorsque l'on effectue une même transformation unitaire sur les kets et les opérateurs. On peut choisir cette transformation de sorte que le transformé du ket $|\psi_S(t)\rangle$ soit un ket indépendant du temps ; bien sûr, les transformées des observables citées plus haut dépendront alors du temps. On obtient ainsi le *point de vue de Heisenberg.*

Pour éviter les confusions, nous affecterons systématiquement dans ce complément un indice S aux kets et opérateurs du point de vue de Schrödinger, un indice H à ceux du point de vue de Heisenberg (ce dernier point de vue n'étant d'ailleurs utilisé que dans ce complément, l'indice S peut être considéré comme sous-entendu dans tous les autres compléments et chapitres).

Le vecteur d'état $|\psi_S(t)\rangle$ à l'instant t s'exprime en fonction de $|\psi_S(t_0)\rangle$ par la relation :

$$|\psi_S(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi_S(t_0)\rangle \tag{1}$$

où $U(t,t_0)$ est l'opérateur d'évolution (*cf.* Complément F_{III}) ; comme cet opérateur est unitaire, il suffit d'effectuer la transformation unitaire associée à l'opérateur $U^\dagger(t,t_0)$ pour obtenir un vecteur transformé $|\psi_H\rangle$ constant :

$$\begin{aligned} |\psi_H\rangle &= U^\dagger(t,t_0)|\psi_S(t)\rangle = U^\dagger(t,t_0)\,U(t,t_0)|\psi_S(t_0)\rangle \\ &= |\psi_S(t_0)\rangle \end{aligned} \tag{2}$$

Dans le point de vue de Heisenberg, le vecteur d'état, constant, coïncide donc avec $|\psi_S(t)\rangle$ à l'instant t_0.

Le transformé $A_H(t)$ d'un opérateur $A_S(t)$ est donné par (Complément C_{II}, § 2) :

$$A_H(t) = U^\dagger(t,t_0)A_S(t)\,U(t,t_0) \tag{3}$$

Comme nous l'avons déjà vu plus haut, on constate que $A_H(t)$ dépend en général du temps, même si A_S n'en dépend pas.

Il existe toutefois un cas particulier intéressant où, si A_S est indépendant du temps, il en est de même pour A_H : celui où le système est conservatif (H_S ne

dépend pas du temps) et où A_S commute avec H_S (A_S est alors une constante du mouvement ; *cf.* Chapitre III, § D-2-c) ; en effet, on a dans ce cas :

$$U(t, t_0) = \mathrm{e}^{-iH_S(t-t_0)/\hbar} \tag{4}$$

Si l'opérateur A_S commute avec H_S, il commute également avec $U(t, t_0)$ (*cf.* Complément B_{II}, § 4-c), de sorte que :

$$A_H(t) = U^\dagger(t, t_0)\, U(t, t_0) A_S = A_S \tag{5}$$

Les opérateurs A_S et A_H sont donc simplement égaux dans ce cas (en particulier, $H_S = H_H$, et les indices S ou H sont en réalité inutiles pour l'hamiltonien) ; comme ils sont indépendants du temps, nous retrouvons bien qu'ils correspondent à une constante du mouvement.

Lorsque $A_S(t)$ est quelconque, calculons l'évolution de l'opérateur $A_H(t)$. En utilisant la relation (4) du Complément F_{III}, ainsi que son adjointe, nous obtenons :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A_H(t) = &-\frac{1}{i\hbar} U^\dagger(t, t_0) H_S(t) A_S(t)\, U(t, t_0) + U^\dagger(t, t_0) \frac{\mathrm{d}A_S(t)}{\mathrm{d}t} U(t, t_0) \\ &+ \frac{1}{i\hbar} U^\dagger(t, t_0) A_S(t) H_S(t) U(t, t_0)\end{aligned} \tag{6}$$

Dans les premier et dernier termes de cette expression, insérons, entre A_S et H_S, le produit $U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0)$, qui est égal à l'opérateur identité [formule (17) du Complément F_{III}] :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A_H(t) = &-\frac{1}{i\hbar} U^\dagger(t, t_0) H_S(t) U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) A_S(t) U(t, t_0) \\ &+ U^\dagger(t, t_0) \frac{\mathrm{d}A_S(t)}{\mathrm{d}t} U(t, t_0) \\ &+ \frac{1}{i\hbar} U^\dagger(t, t_0) A_S(t) U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) H_S(t) U(t, t_0)\end{aligned} \tag{7}$$

D'après la définition (3), nous trouvons finalement :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A_H(t) = [A_H(t),\, H_H(t)] + i\hbar \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A_S(t) \right)_H \tag{8}$$

Remarques:

(*i*) Historiquement, le premier point de vue a été développé par Schrödinger (ce qui l'a conduit à l'équation qui porte son nom), le second par Heisenberg [qui calculait l'évolution des matrices représentant les divers opérateurs $A_H(t)$, d'où le nom de « mécanique des matrices »]. Ce n'est qu'ensuite que l'équivalence entre les deux points de vue a été démontrée.

(*ii*) En utilisant (8), on obtient immédiatement l'équation (D-27) du Chapitre III ; en effet, on peut calculer dans le point de vue de Heisenberg l'évolution de la valeur moyenne $\langle A \rangle(t) = \langle \psi_S(t) | A_S(t) | \psi_S(t) \rangle$ puisque l'on a également :

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi_H | A_H(t) | \psi_H \rangle \tag{9}$$

Dans le second membre de (9), seul $A_H(t)$ dépend du temps, de sorte qu'on obtient immédiatement (D-27) par dérivation. Remarquons toutefois que l'équation (8) est plus générale que (D-27), puisqu'au lieu d'exprimer l'égalité de deux valeurs moyennes (c'est-à-dire de deux éléments de matrice d'opérateurs), elle exprime l'égalité de deux opérateurs.

(*iii*) Lorsque le système considéré est constitué par une particule de masse m soumise à l'action d'un potentiel, l'équation (8) devient très simple. En effet, nous avons alors (en nous limitant à une dimension) :

$$H_S(t) = \frac{{P_S}^2}{2m} + V(X_S, t) \tag{10}$$

et donc [*cf.* formule (35) du Complément C_{II}] :

$$H_H(t) = \frac{{P_H}^2}{2m} + V(X_H, t) \tag{11}$$

En reportant (11) dans (8), et en utilisant le fait que $[X_H, P_H] = [X_S, P_S] = i\hbar$, on obtient par un raisonnement analogue à celui du § D-1-d du Chapitre III :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} X_H(t) &= \frac{1}{m} P_H(t) \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} P_H(t) &= -\frac{\partial V}{\partial X}(X_H, t) \end{aligned} \tag{12}$$

Ces équations généralisent le théorème d'Ehrenfest [*cf.* Chapitre III, relations (D-34) et (D-35)] ; elles sont semblables à celles qui donnent l'évolution des grandeurs classiques x et p [*cf.* Chapitre III, relations (D-36a) et (D-36b)]. Le point de vue de Heisenberg a donc l'avantage de conduire à des équations qui rappellent formellement celles de la mécanique classique.

Références et conseils de lecture :

Point de vue d'interaction : Messiah (1.17). Chap. VIII, § 14 ; Schiff (1.18), § 24 ; Merzbacher (1.16), Chap. 18, § 7.

Complément H_{III}

Invariance de jauge

1. Position du problème : potentiels scalaire et vecteur associés à un champ électromagnétique ; notion de jauge

Considérons un champ électromagnétique, caractérisé par les valeurs $\mathbf{E}(\mathbf{r};t)$ du champ électrique et $\mathbf{B}(\mathbf{r};t)$ du champ magnétique à chaque instant et en tout point de l'espace : $\mathbf{E}(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r};t)$ ne sont pas indépendants puisqu'ils satisfont aux équations de Maxwell. Au lieu de se donner ces deux champs de vecteurs, il est possible d'introduire un potentiel scalaire $U(\mathbf{r};t)$ et un potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r};t)$ tels que :

$$\begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r};t) = -\boldsymbol{\nabla} U(\mathbf{r};t) - \dfrac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(\mathbf{r};t) \\ \mathbf{B}(\mathbf{r};t) = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r};t) \end{cases} \tag{1}$$

A partir des équations de Maxwell, on peut montrer (Appendice III, § 4-b-α) qu'il existe toujours des fonctions $U(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r};t)$ qui permettent d'exprimer $\mathbf{E}(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r};t)$ sous la forme (1) ; tout champ électromagnétique peut donc être décrit par des potentiels scalaire et vecteur. Cependant, lorsque $\mathbf{E}(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r};t)$ sont donnés, $U(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r};t)$ ne sont pas déterminés de façon unique ; en effet, on peut aisément vérifier que, si l'on a un ensemble de valeurs possibles pour $U(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r};t)$, on obtient d'autres potentiels $U'(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{A}'(\mathbf{r};t)$ décrivant le même champ électromagnétique par la transformation :

$$\begin{aligned} U'(\mathbf{r};t) &= U(\mathbf{r};t) - \frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{r};t) \\ \mathbf{A}'(\mathbf{r};t) &= \mathbf{A}(\mathbf{r};t) + \boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r};t) \end{aligned} \tag{2}$$

où $\chi(\mathbf{r};t)$ est une fonction quelconque de $\mathbf{r}$ et t. Pour le voir, il suffit de remplacer $U(\mathbf{r};t)$ par $U'(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r};t)$ par $\mathbf{A}'(\mathbf{r};t)$ dans (1), et de vérifier que $\mathbf{E}(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r};t)$

restent inchangés. De plus, on peut montrer que les relations (2) donnent tous les potentiels scalaires et vecteurs possibles associés à un champ électromagnétique donné.

Lorsqu'on choisit un ensemble particulier de potentiels pour décrire un champ électromagnétique, on dit qu'on effectue un *choix de jauge.* Comme nous venons de le rappeler, une infinité de jauges différentes peuvent être utilisées pour un même champ, caractérisé par $\mathbf{E}(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r};t)$. Lorsque l'on passe de l'une à l'autre, on dit qu'on effectue un *changement de jauge.*

Il arrive souvent en physique que les équations du mouvement d'un système fassent intervenir, non les champs $\mathbf{E}(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r};t)$, mais les potentiels $U(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r};t)$; nous en avons vu un exemple au § B-5-b du Chapitre III, lorsque nous avons écrit l'équation de Schrödinger d'une particule de charge q soumise à l'action d'un champ électromagnétique [*cf.* relation (B-48) de ce chapitre]. Il se pose alors le problème suivant : les résultats physiques prévus par la théorie ne dépendent-ils que des valeurs des champs $\mathbf{E}(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r};t)$ en tout point de l'espace, ou dépendent-ils également de la jauge qui est utilisée pour écrire les équations ? Dans ce dernier cas, il faudrait évidemment, pour que la théorie ait un sens, préciser dans quelle jauge les équations sont valables.

Le but de ce complément est de répondre à cette question. Nous allons voir qu'en mécanique classique (§ 2) comme en mécanique quantique (§ 3), les résultats physiques ne sont pas modifiés lorsqu'on effectue un changement de jauge. Les potentiels scalaire et vecteur apparaissent alors comme des intermédiaires de calcul ; en réalité, seules entrent en ligne de compte les valeurs des champs électrique et magnétique en tout point de l'espace. Nous exprimerons ce résultat en disant que la mécanique classique et la mécanique quantique possèdent la propriété d'*invariance de jauge.*

2. Invariance de jauge en mécanique classique

2-a. Les équations de Newton

En mécanique classique, le mouvement d'une particule[1] de charge q et de masse m placée dans un champ électromagnétique peut être calculé à partir de la force $\mathbf{f}$ qui s'exerce sur elle ; cette force est donnée par la loi de Lorentz :

$$\mathbf{f} = q[\mathbf{E}(\mathbf{r};t) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r};t)] \tag{3}$$

où $\mathbf{v}$ est la vitesse de la particule. Pour obtenir les équations du mouvement qui permettent de calculer à tout instant t la position $\mathbf{r}(t)$ de la particule, on reporte cette égalité dans l'équation fondamentale de la dynamique (loi de Newton) :

$$m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\mathbf{r}(t) = \mathbf{f} \tag{4}$$

Dans ce point de vue, seules interviennent dans le calcul les valeurs des champs électrique et magnétique ; le problème de l'invariance de jauge ne se pose donc pas.

1. Pour simplifier, nous raisonnons dans ce complément en supposant que le système étudié est constitué d'une particule unique ; la généralisation à un système plus complexe formé de plusieurs particules soumises à l'action d'un champ électromagnétique ne présente pas de difficulté.

2-b. Le formalisme hamiltonien

Au lieu de prendre le point de vue du paragraphe précédent, on peut utiliser d'autres équations du mouvement, celles de Hamilton-Jacobi. Il n'est pas difficile de montrer (*cf.* Appendice III) que ces dernières équations sont parfaitement équivalentes aux équations de Newton. Cependant, comme c'est du formalisme hamiltonien que nous sommes partis au Chapitre III pour quantifier un système physique, il est utile d'étudier comment se présente un changement de jauge dans ce formalisme. En effet, si les potentiels scalaire et vecteur n'apparaissent pas dans les équations de Newton, ils sont indispensables pour écrire celles de Hamilton ; la propriété d'invariance de jauge est donc moins apparente dans ce deuxième point de vue.

α. *Les variables dynamiques du système et leur évolution*

Pour trouver le mouvement d'une particule soumise à la force de Lorentz écrite en (3), on peut utiliser le lagrangien[2] :

$$\mathcal{L}(\mathbf{r},\mathbf{v};t) = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 - q\left[U(\mathbf{r};t) - \mathbf{v}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r};t)\right] \tag{5}$$

Cette expression permet de calculer l'impulsion $\mathbf{p}$, qui s'écrit :

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{v}}\mathcal{L}(\mathbf{r},\mathbf{v};t) = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r};t) \tag{6}$$

Il est alors possible d'introduire la fonction de Hamilton, dont l'expression est :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r},\mathbf{p};t) = \frac{1}{2m}\left[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r};t)\right]^2 + qU(\mathbf{r};t) \tag{7}$$

Dans le formalisme hamiltonien, l'état de la particule à un instant donné est défini par sa position $\mathbf{r}$ et son impulsion $\mathbf{p}$, que nous appellerons les variables dynamiques fondamentales, et non plus par sa position et sa vitesse comme c'était le cas dans le § 2-a ci-dessus (ainsi que dans le point de vue de Lagrange). Il ne faut d'ailleurs pas confondre l'impulsion $\mathbf{p}$ (moment conjugué de la position $\mathbf{r}$) avec la quantité de mouvement $\boldsymbol{\pi}$:

$$\boldsymbol{\pi} = m\mathbf{v} \tag{8}$$

Elles sont en effet différentes puisque, d'après (6) :

$$\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r};t) \tag{9}$$

Cette relation permet de calculer à tout instant la quantité de mouvement (et donc la vitesse) lorsque les valeurs de $\mathbf{r}$ et de $\mathbf{p}$ sont connues. De même, toutes les autres grandeurs associées à la particule (énergie cinétique, moment cinétique, etc.) s'expriment, dans le formalisme hamiltonien, comme des fonctions des variables dynamiques fondamentales $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ (et éventuellement du temps).

L'évolution du système considéré est régie par les équations de Hamilton :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{r}(t) = \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{p}}\mathcal{H}[\mathbf{r}(t),\mathbf{p}(t);t] \\ \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{p}(t) = -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{v}}\mathcal{H}[\mathbf{r}(t),\mathbf{p}(t);t] \end{cases} \tag{10}$$

2. Nous énonçons sans démonstration un certain nombre de résultats de mécanique analytique qui sont établis dans l'Appendice III.

où $\mathcal{H}$ est la fonction de $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ écrite en (7) ; ces équations donnent les valeurs, à tout instant, des variables dynamiques fondamentales, si elles sont connues à l'instant initial.

Pour écrire les équations (10), il est nécessaire de choisir une jauge $\mathcal{J}$, c'est-à-dire un couple de potentiels $\{U(\mathbf{r};t),\ \mathbf{A}(\mathbf{r};t)\}$ décrivant le champ électromagnétique. Que se passe-t-il si, au lieu de cette jauge $\mathcal{J}$, on en prend une autre $\mathcal{J}'$, caractérisée par des potentiels différents $U'(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{A}'(\mathbf{r};t)$, mais décrivant les mêmes champs $\mathbf{E}(\mathbf{r};t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r};t)$? Nous affecterons d'un prime les valeurs des grandeurs dynamiques associées au mouvement de la particule lorsque la jauge choisie est $\mathcal{J}'$. Comme nous l'avons signalé au § a, les équations de Newton indiquent que la position $\mathbf{r}$ et la vitesse $\mathbf{v}$ prennent, à chaque instant, des valeurs indépendantes de la jauge ; on a par conséquent :

$$\begin{cases} \mathbf{r}'(t) = \mathbf{r}(t) & \text{(11a)} \\ \boldsymbol{\pi}'(t) = \boldsymbol{\pi}(t) & \text{(11b)} \end{cases}$$

Or d'après (9) :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\pi}(t) &= \mathbf{p}(t) - q\mathbf{A}[\mathbf{r}(t);t] \\ \boldsymbol{\pi}'(t) &= \mathbf{p}'(t) - q\mathbf{A}'[\mathbf{r}(t);t] \end{aligned} \tag{12}$$

Donc les valeurs $\mathbf{p}(t)$ et $\mathbf{p}'(t)$ de l'impulsion dans les jauges $\mathcal{J}$ et $\mathcal{J}'$ sont différentes ; elles doivent vérifier :

$$\mathbf{p}'(t) - q\mathbf{A}'[\mathbf{r}'(t);t] = \mathbf{p}(t) - q\mathbf{A}[\mathbf{r}(t);t] \tag{13}$$

Si $\chi(\mathbf{r};t)$ est la fonction qui permet, par les formules (2), de passer de la jauge $\mathcal{J}$ à la jauge $\mathcal{J}'$, les valeurs des variables dynamiques fondamentales se transforment, lors de ce changement de jauge, suivant les formules :

$$\begin{cases} \mathbf{r}'(t) = \mathbf{r}(t) & \text{(14a)} \\ \mathbf{p}'(t) = \mathbf{p}(t) + q\boldsymbol{\nabla}\chi\,[\mathbf{r}(t);t] & \text{(14b)} \end{cases}$$

Dans le formalisme hamiltonien, les valeurs à chaque instant des variables dynamiques qui décrivent un mouvement donné dépendent de la jauge $\mathcal{J}$ choisie. Un tel résultat n'est d'ailleurs pas étonnant puisque, d'après (7) et (10), les potentiels scalaire et vecteur apparaissent explicitement dans les équations d'évolution de la position et de l'impulsion.

β. "Grandeurs physiques véritables" et "grandeurs non physiques"

(*i*) Définitions

Nous venons de voir, par exemple sur les relations (14), qu'on peut distinguer deux types de grandeurs associées à la particule : d'une part celles qui, comme $\mathbf{r}$ ou $\boldsymbol{\pi}$, prennent à tout instant des valeurs identiques dans deux jauges différentes ; d'autre part celles qui, comme $\mathbf{p}$, prennent des valeurs qui dépendent de la jauge arbitrairement choisie. Nous sommes alors conduits à poser la définition générale suivante :

– Une *grandeur physique véritable* associée au système considéré est une grandeur dont la valeur à un instant quelconque ne dépend pas (pour un mouvement donné du système) de la jauge utilisée pour décrire le champ électromagnétique.

– Une *grandeur non physique* est, au contraire, une grandeur dont les valeurs sont modifiées lors d'un changement de jauge ; elle apparaît donc, de même que les potentiels scalaire et vecteur, comme un intermédiaire de calcul, plutôt qu'une quantité réellement observable.

Le problème qui se pose alors est le suivant : dans le formalisme hamiltonien, toutes les grandeurs associées au système se présentent sous forme de fonctions des variables dynamiques fondamentales $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$; comment reconnaître si une telle fonction correspond à une grandeur physique véritable ou non ?

(ii) Relation caractéristique des grandeurs véritablement physiques

Supposons d'abord qu'une grandeur associée à la particule soit décrite, dans la jauge $\mathcal{J}$, par une fonction de $\mathbf{r}$ et de $\mathbf{p}$ (dépendant éventuellement du temps t) que nous noterons $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$. Si à cette grandeur correspond, dans une autre jauge $\mathcal{J}'$, la même fonction $\mathcal{F}(\mathbf{r}', \mathbf{p}'; t)$, on constate immédiatement qu'il s'agit d'une grandeur non véritablement physique [sauf dans le cas particulier où la fonction $\mathcal{F}$ ne dépend que de $\mathbf{r}$ et non de $\mathbf{p}$; voir équations (14)]. En effet, comme les valeurs de l'impulsion sont différentes dans les deux jauges $\mathcal{J}$ et $\mathcal{J}'$, il en est évidemment de même des valeurs de la fonction $\mathcal{F}$.

Pour obtenir les grandeurs physiques véritables associées au système, *nous devons donc considérer des fonctions* $\mathcal{G}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ *dont la forme dépend de la jauge choisie* (c'est pourquoi nous affectons ces fonctions d'un indice $\mathcal{J}$). Nous avons d'ailleurs déjà vu un exemple d'une telle fonction : la quantité de mouvement $\boldsymbol{\pi}$ est fonction de $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ par l'intermédiaire du potentiel vecteur $\mathbf{A}$ [*cf.* (9)] ; on a dans ce cas une fonction différente pour deux jauges distinctes $\mathcal{J}$ et $\mathcal{J}'$ c'est-à-dire une fonction de la forme $\boldsymbol{\pi}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$. La définition posée en (i) implique alors que la fonction $\mathcal{G}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ décrit une grandeur physique véritable à condition que :

$$\mathcal{G}_{\mathcal{J}}\left[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t); t\right] = \mathcal{G}_{\mathcal{J}'}\left[\mathbf{r}'(t), \mathbf{p}'(t); t\right] \tag{15}$$

où $\mathbf{r}(t)$ et $\mathbf{p}(t)$ sont les valeurs prises par la position et l'impulsion dans la jauge $\mathcal{J}$, $\mathbf{r}'(t)$ et $\mathbf{p}'(t)$ leurs valeurs dans la jauge $\mathcal{J}'$. Si l'on reporte les relations (14) dans (15), on obtient :

$$\mathcal{G}_{\mathcal{J}}\left[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t); t\right] = \mathcal{G}_{\mathcal{J}'}\left[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t) + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r}(t); t); t\right] \tag{16}$$

cette égalité devant être satisfaite à tout instant t, et pour tous les mouvements possibles du système. Comme, lorsque t est fixé, on peut choisir indépendamment les valeurs de la position et de l'impulsion, les deux membres de (16) doivent être en fait la même fonction de $\mathbf{r}$ et de $\mathbf{p}$, ce qui s'écrit :

$$\mathcal{G}_{\mathcal{J}}\left[\mathbf{r}, \mathbf{p}; t\right] = \mathcal{G}_{\mathcal{J}'}\left[\mathbf{r}, \mathbf{p} + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r}; t); t\right] \tag{17}$$

Cette relation est caractéristique des fonctions $\mathcal{G}_{\mathcal{J}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}; t]$ associées à des grandeurs physiques véritables. Donc, *si l'on considère la fonction* $\mathcal{G}_{\mathcal{J}'}[\mathbf{r}, \mathbf{p}; t]$ *pour la jauge* $\mathcal{J}'$*, et si l'on y remplace* $\mathbf{p}$ *par* $\mathbf{p} + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r}; t)$ [où $\chi(\mathbf{r}; t)$ définit d'après (2) le passage de la jauge $\mathcal{J}$ à la jauge $\mathcal{J}'$], *on obtient une nouvelle fonction de* $\mathbf{r}$ *et* $\mathbf{p}$ *qui doit être identique à* $\mathcal{G}_{\mathcal{J}}[\mathbf{r}, \mathbf{p}; t]$; dans le cas contraire, la fonction considérée correspond à une grandeur non véritablement physique.

(*iii*) Exemples

Donnons quelques exemples de fonctions $\mathcal{G}_{\mathcal{J}}[\mathbf{r},\mathbf{p};t]$ décrivant des grandeurs physiques véritables. Nous en avons déjà rencontré deux, celles qui correspondent à la position et à la quantité de mouvement ; la première est simplement égale à $\mathbf{r}$, la seconde à ;

$$\boldsymbol{\pi}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r},\mathbf{p};t) = \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r};t) \tag{18}$$

Les relations (11) exprimant que $\mathbf{r}$ et $\boldsymbol{\pi}$ sont véritablement physiques, nous savons a priori que la relation (17) est satisfaite par les fonctions correspondantes.

Vérifions-le toutefois directement, afin de nous familiariser avec l'utilisation de cette relation. En ce qui concerne $\mathbf{r}$, il s'agit d'une fonction qui ne dépend pas de $\mathbf{p}$ et dont la forme ne dépend pas [3] de la jauge, ce qui entraîne immédiatement (17). En ce qui concerne $\boldsymbol{\pi}$, la relation (18) donne :

$$\boldsymbol{\pi}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r},\mathbf{p};t) = \mathbf{p} - q\mathbf{A}'(\mathbf{r};t) \tag{19}$$

Remplaçons dans cette fonction $\mathbf{p}$ par $\mathbf{p} + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r};t)$; nous obtenons la fonction :

$$\mathbf{p} + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r};t) - q\mathbf{A}'(\mathbf{r};t) = \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r};t) \tag{20}$$

qui n'est autre que $\boldsymbol{\pi}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r},\mathbf{p};t)$; la relation (17) est donc satisfaite.

Parmi les grandeurs véritablement physiques, citons également l'énergie cinétique :

$$\gamma_{\mathcal{J}}(\mathbf{r},\mathbf{p};t) = \frac{1}{2m}[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r};t)]^2 \tag{21}$$

et le moment, par rapport à l'origine des axes, de la quantité de mouvement :

$$\lambda_{\mathcal{J}}(\mathbf{r},\mathbf{p};t) = \mathbf{r} \times [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r};t)]^2 \tag{22}$$

On peut remarquer de manière générale que, chaque fois que l'on construit une fonction de $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ sous la forme :

$$\mathcal{G}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r},\mathbf{p};t) = F[\mathbf{r},\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r};t)] \tag{23}$$

(où F est une fonction dont la forme est indépendante de la jauge $\mathcal{J}$ choisie), on obtient une *grandeur physique* véritable [4] ; ce résultat est satisfaisant physiquement puisque (23) exprime qu'en fait les valeurs prises par la grandeur considérée s'obtiennent à partir de celles de $\mathbf{r}$ et de $\boldsymbol{\pi}$, dont nous savons qu'elles sont indépendantes de la jauge.

Donnons également quelques exemples de fonctions décrivant des grandeurs non véritablement physiques ; en plus de l'impulsion $\mathbf{p}$, on peut citer la fonction :

$$\mathcal{C}(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \tag{24}$$

3. Il n'est d'ailleurs pas difficile de vérifier que, de manière générale, toute fonction $\mathcal{G}(\mathbf{r},t)$ qui ne dépend que de $\mathbf{r}$ (et éventuellement du temps), et dont la forme est la même quelle que soit la jauge $\mathcal{J}$ choisie, décrit une grandeur physique véritable.

4. On pourrait également construire des fonctions associées à des grandeurs véritablement physiques où les potentiels interviennent de manière plus complexe que dans (23) (par exemple, le produit scalaire de la vitesse de la particule par le champ électrique au point où elle se trouve, etc.).

[qu'il ne faut pas confondre avec l'énergie cinétique écrite en (21)] et, de manière générale, toute fonction de **p** seul (et éventuellement du temps). De même, le moment cinétique :

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{25}$$

doit être considéré comme non véritablement physique. Citons enfin la fonction de Hamilton qui, d'après (7), est la somme de l'énergie cinétique $\gamma_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$, qui est véritablement physique, et de l'énergie potentielle qU ; or cette dernière [qu'il faudrait en toute rigueur écrire sous la forme d'une fonction $U_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}; t)$ qui dépend de la jauge] n'est pas véritablement physique puisque, en chaque point de l'espace, elle change de valeur lors d'un changement de jauge.

3. Invariance de jauge en mécanique quantique

Dans le Chapitre III, nous avons introduit les postulats de la mécanique quantique à partir de la formulation hamiltonienne de la mécanique classique. Aussi le problème de l'invariance de jauge, qui se résout facilement en mécanique classique du fait de l'existence des équations de Newton, est-il plus complexe dans le cadre de la mécanique quantique. On peut alors se poser la question suivante : les postulats énoncés au Chapitre III sont-ils valables quelle que soit la jauge $\mathcal{J}$ arbitrairement choisie, ou seulement dans une jauge particulière ?

Pour répondre à cette question, nous allons nous guider sur les résultats obtenus au paragraphe précédent ; en suivant les mêmes étapes de raisonnement, nous verrons qu'il existe une étroite analogie entre les conséquences d'un changement de jauge dans le formalisme hamiltonien classique et dans le formalisme quantique. Nous établirons ainsi l'invariance de jauge de la mécanique quantique.

Pour cela, nous commencerons (§ 3-a) par examiner les résultats obtenus lorsqu'on applique de la même façon les règles de quantification dans deux jauges différentes. Nous verrons ensuite (§ 3-b) que, comme en mécanique classique où les valeurs des variables dynamiques deviennent en général différentes lors d'un changement de jauge, *il faut caractériser un système physique donné par un vecteur d'état mathématique* $|\psi\rangle$ *qui dépend de la jauge.* Le passage du vecteur d'état correspondant à une première jauge $\mathcal{J}$ à celui d'une autre jauge $\mathcal{J}'$ est réalisé par une *transformation unitaire* ; cependant, la forme de l'équation de Schrödinger reste toujours la même (comme en mécanique classique celle des équations de Hamilton). Enfin, nous examinerons le comportement, dans un changement de jauge, des observables associées au système (§ 3-c). Nous verrons alors que les modifications simultanées du vecteur d'état et des observables sont telles que *le contenu physique de la mécanique quantique ne dépend pas de la jauge choisie* ; nous le vérifierons d'ailleurs concrètement en montrant que les valeurs de la densité et du courant de probabilité sont invariantes de jauge.

3-a. Règles de quantification

L'espace des états d'une particule (sans spin) est toujours $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$. Par contre, on s'attend évidemment, après les résultats du § 2 ci-dessus, à ce que l'opérateur associé à une grandeur donnée puisse être différent dans deux jauges différentes. Nous affecterons donc ces opérateurs d'un indice $\mathcal{J}$.

Les règles de quantification font correspondre, à la position $\mathbf{r}$ et à l'impulsion $\mathbf{p}$ de la particule, des opérateurs $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ agissant dans $\mathcal{E}_{\boldsymbol{r}}$ et tels que :

$$[X, P_x] = [Y, P_y] = [Z, P_z] = i\hbar \tag{26}$$

(tous les autres commutateurs entre composantes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ étant nuls). En représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, l'opérateur $\mathbf{R}$ agit comme la multiplication par $\mathbf{r}$, et $\mathbf{P}$ comme l'opérateur différentiel $\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}$. *Ces règles sont les mêmes quelle que soit la jauge.* Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{cases} \mathbf{R}_{\mathcal{J}'} = \mathbf{R}_{\mathcal{J}} & \text{(27a)} \\ \mathbf{P}_{\mathcal{J}'} = \mathbf{P}_{\mathcal{J}} & \text{(27b)} \end{cases}$$

En fait, ces égalités nous permettent de supprimer l'indice $\mathcal{J}$ pour les observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, et c'est ce que nous ferons désormais.

La quantification de toutes les autres grandeurs associées à la particule dérive des précédentes : dans une jauge déterminée, on prend la fonction de $\mathbf{r}$ et $\boldsymbol{p}$ qui donne classiquement la grandeur considérée, et on y remplace (après l'avoir éventuellement symétrisée), $\mathbf{r}$ par l'opérateur $\mathbf{R}$ et $\mathbf{p}$ par $\mathbf{P}$; on obtient ainsi l'opérateur qui, dans la jauge choisie, décrit cette grandeur. Prenons quelques exemples :

– L'opérateur moment cinétique, obtenu à partir de $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$, est le même quelle que soit la jauge :

$$\mathbf{L}_{\mathcal{J}'} = \mathbf{L}_{\mathcal{J}} \tag{28}$$

– L'opérateur associé à la quantité de mouvement dépend au contraire de la jauge choisie. Il est en effet donné, dans la jauge $\mathcal{J}$, par :

$$\mathbf{\Pi}_{\mathcal{J}} = \mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}; t) \tag{29}$$

Si l'on change de jauge, il devient :

$$\mathbf{\Pi}_{\mathcal{J}'} = \mathbf{P} - q\mathbf{A}'(\mathbf{R}; t) \tag{30}$$

dont l'action dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ est différente de celle de $\mathbf{\Pi}_{\mathcal{J}}$:

$$\mathbf{\Pi}_{\mathcal{J}'} = \mathbf{\Pi}_{\mathcal{J}} - q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{R}; t) \tag{31}$$

– De même, l'opérateur [5] :

$$\Lambda_{\mathcal{J}} = \mathbf{R} \times \mathbf{\Pi}_{\mathcal{J}} = \mathbf{R} \times [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}; t)] \tag{32}$$

décrivant le moment de la quantité de mouvement, fait intervenir explicitement le potentiel vecteur choisi.

– Enfin, l'opérateur hamiltonien s'obtient à partir de la formule (7) :

$$H_{\mathcal{J}} = \frac{1}{2m}\left[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}; t)\right]^2 + qU(\mathbf{R}; t) \tag{33}$$

On voit évidemment que, dans une autre jauge, il devient un opérateur différent, puisque :

$$H_{\mathcal{J}'} = \frac{1}{2m}\left[\mathbf{P} - q\mathbf{A}'(\mathbf{R}; t)\right]^2 + qU'(\mathbf{R}; t) \neq H_{\mathcal{J}} \tag{34}$$

5. En utilisant les relations de commutation de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{\Pi}_{\mathcal{J}}$, on peut vérifier qu'il n'est pas nécessaire de symétriser l'expression (32).

3-b. Transformation unitaire du vecteur d'état ; invariance de forme de l'équation de Schrödinger

α. Opérateur unitaire $T_\chi(t)$

En mécanique classique, nous avons noté $\{\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)\}$ et $\{\mathbf{r}'(t), \mathbf{p}'(t)\}$ les valeurs des variables dynamiques fondamentales qui caractérisent l'état de la particule dans deux jauges $\mathcal{J}$ et $\mathcal{J}'$ différentes. En mécanique quantique, nous noterons donc $|\psi(t)\rangle$ et $|\psi'(t)\rangle$ les vecteurs d'état relatifs à ces deux jauges, et l'analogue des relations (14) est alors donné par les égalités entre valeurs moyennes :

$$\langle\psi'(t)|\mathbf{R}_{\mathcal{J}'}|\psi'(t)\rangle = \langle\psi(t)|\mathbf{R}_{\mathcal{J}}|\psi(t)\rangle \tag{35a}$$

$$\langle\psi'(t)|\mathbf{P}_{\mathcal{J}'}|\psi'(t)\rangle = \langle\psi(t)|\mathbf{P}_{\mathcal{J}} + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{R};t)|\psi(t)\rangle \tag{35b}$$

On voit immédiatement en utilisant (27) que ceci n'est possible que si $|\psi(t)\rangle$ et $|\psi'(t)\rangle$ sont deux kets différents. Aussi allons-nous chercher une transformation unitaire $T_\chi(t)$ qui permette de passer de $|\psi(t)\rangle$ à $|\psi'(t)\rangle$:

$$\langle\psi'(t) = T_\chi(t)|\psi(t)\rangle \tag{36a}$$

$$T_\chi^\dagger(t)T_\chi(t) = T_\chi(t)T_\chi^\dagger(t) = \mathbb{1} \tag{36b}$$

Compte tenu de (27), il apparaît que les égalités (35) seront satisfaites quel que soit $|\psi(t)\rangle$ à condition que :

$$\begin{cases} T_\chi^\dagger(t)\mathbf{R}\,T_\chi(t) = \mathbf{R} & \text{(37a)} \\ T_\chi^\dagger(t)\mathbf{P}\,T_\chi(t) = \mathbf{P} + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{R};t) & \text{(37b)} \end{cases}$$

Multiplions (37a) à gauche par $T_\chi(t)$; il vient :

$$\mathbf{R}\,T_\chi(t) = T_\chi(t)\mathbf{R} \tag{38}$$

L'opérateur unitaire cherché commute avec les trois composantes de $\mathbf{R}$; on peut donc l'écrire sous la forme :

$$T_\chi(t) = \mathrm{e}^{iF(\mathbf{R};t)} \tag{39}$$

où $F(\mathbf{R};t)$ est un opérateur hermitique. La relation (48) du Complément $\mathrm{B_{II}}$ permet alors d'écrire :

$$[\mathbf{P}, T_\chi(t)] = \hbar\boldsymbol{\nabla}\{F(\mathbf{R};t)\}T_\chi(t) \tag{40}$$

Multiplions cette égalité à gauche par $T_\chi^\dagger(t)$ et reportons-la dans (37b) ; nous obtenons alors simplement la relation :

$$\hbar\boldsymbol{\nabla}\{F(\mathbf{R};t)\} = q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{R};t) \tag{41}$$

qui est satisfaite lorsque :

$$F(\mathbf{R};t) = F_0(t) + \frac{q}{\hbar}\chi(\mathbf{R};t) \tag{42}$$

En supprimant le coefficient $F_0(t)$ qui correspond, pour le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$, à un facteur de phase global sans conséquences physiques, nous obtenons ainsi l'opérateur $T_\chi(t)$:

$$T_\chi(t) = \mathrm{e}^{i\frac{q}{\hbar}\chi(\mathbf{R};t)} \tag{43}$$

Si, dans (36a), $T_\chi(t)$ est cet opérateur, les relations (35) sont automatiquement satisfaites.

Remarques:

(i) En représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, les égalités (36a) et (43) entraînent que les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r},t) = \langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle$ et $\psi'(\mathbf{r},t) = \langle\mathbf{r}|\psi'(t)\rangle$ sont liées par :

$$\psi'(\mathbf{r},t) = \mathrm{e}^{i\frac{q}{\hbar}\chi(\mathbf{r},t)}\psi(\mathbf{r},t) \tag{44}$$

Le changement de jauge se traduit pour la fonction d'onde par un changement de phase qui varie d'un point à l'autre, et ne correspond donc pas à un facteur de phase global. L'invariance de jauge des prévisions physiques obtenues en utilisant les fonctions d'onde ψ ou ψ' n'est donc pas a priori évidente.

(ii) Si le système étudié est constitué par plusieurs particules de positions $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, ... et de charges q_1, q_2, ..., il faut remplacer (43) par :

$$\begin{aligned} T_\chi(t) &= T_\chi^{(1)}(t)\,T_\chi^{2}(t)... \\ &= \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}[q_1\chi(\mathbf{R}_1,t)+q_2\chi(\mathbf{R}_2,t)+...]} \end{aligned} \tag{45}$$

β. *Evolution dans le temps du vecteur d'état*

Montrons maintenant que si l'évolution du ket $|\psi(t)\rangle$ obéit, dans la jauge $\mathcal{J}$, à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = H_{\mathcal{J}}(t)|\psi(t)\rangle \tag{46}$$

le vecteur d'état $|\psi'(t)\rangle$ donné par (36) satisfait une équation de même forme dans la jauge $\mathcal{J}'$:

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi'(t)\rangle = H_{\mathcal{J}'}(t)|\psi'(t)\rangle \tag{47}$$

où $H_{\mathcal{J}'}(t)$ est donné par (34).

Calculons pour cela le premier membre de (47) ; il s'écrit :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi'(t)\rangle &= i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\{T_\chi(t)|\psi(t)\rangle\} \\ &= i\hbar\left\{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}T_\chi(t)\right\}|\psi(t)\rangle + i\hbar T_\chi(t)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle \end{aligned} \tag{48}$$

c'est-à-dire, d'après (43) et (46) [6] :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi'(t)\rangle &= -q\left\{\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{R};t)\right\}T_\chi(t)|\psi(t)\rangle + T_\chi(t)H_{\mathcal{J}}(t)|\psi(t)\rangle \\ &= \left\{-q\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{R};t) + \tilde{H}_{\mathcal{J}}(t)\right\}|\psi'(t)\rangle \end{aligned} \tag{49}$$

où $\tilde{H}_{\mathcal{J}}(t)$ désigne le transformé de $H_{\mathcal{J}}(t)$ par l'opérateur unitaire $T_\chi(t)$:

$$\tilde{H}_{\mathcal{J}}(t) = T_\chi(t)H_{\mathcal{J}}(t)T_\chi^\dagger(t) \tag{50}$$

6. La fonction χ dépend de $\mathbf{R}$ et non de $\mathbf{P}$; par suite, $\chi(\mathbf{R},t)$ commute avec $\dfrac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{R};t)$. C'est pourquoi on peut dériver $T_\chi(t)$ comme si $\chi(\mathbf{R},t)$ était une fonction ordinaire du temps, et non un opérateur (*cf.* Complément B_{II}, remarque du § 5-c).

L'équation (47) sera donc satisfaite si :

$$H_{\mathcal{J}'}(t) = \tilde{H}_{\mathcal{J}}(t) - q\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{R};t) \tag{51}$$

Or $\tilde{H}_{\mathcal{J}}(t)$ est donné par :

$$\tilde{H}_{\mathcal{J}}(t) = \frac{1}{2m}\left[\tilde{\mathbf{P}} - q\mathbf{A}(\tilde{\mathbf{R}};t)\right]^2 + qU(\tilde{\mathbf{R}};t) \tag{52}$$

expression dans laquelle $\tilde{\mathbf{R}}$ et $\tilde{\mathbf{P}}$ désignent les transformés de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ par l'opérateur unitaire $T_\chi(t)$; d'après (37) :

$$\begin{cases} \tilde{\mathbf{R}} = T_\chi(t)\mathbf{R}\,T_\chi^\dagger(t) = \mathbf{R} & (53\text{a}) \\ \tilde{\mathbf{P}} = T_\chi(t)\mathbf{P}\,T_\chi^\dagger(t) = \mathbf{P} - q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{R};t) & (53\text{b}) \end{cases}$$

Ces relations, reportées dans (52), indiquent que :

$$\tilde{H}_{\mathcal{J}}(t) = \frac{1}{2m}\left[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R};t) - q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{R};t)\right]^2 + qU(\mathbf{R};t) \tag{54}$$

En utilisant les relations (2) pour remplacer les potentiels relatifs à la jauge $\mathcal{J}$ par ceux de la jauge $\mathcal{J}'$, on obtient alors, compte tenu de (34), l'égalité (51). Donc, l'équation de Schrödinger peut être écrite de la même manière, quelle que soit la jauge choisie.

3-c. Invariance des prévisions physiques dans une transformation de jauge

α. *Comportement des observables*

Sous l'effet de la transformation unitaire $T_\chi(t)$, toute observable K est transformée en $\tilde{K}$, avec :

$$\tilde{K} = T_\chi(t)\,K\,T_\chi^\dagger(t) \tag{55}$$

Nous avons déjà vu en (53) que, si $\tilde{\mathbf{R}}$ est simplement égal à $\mathbf{R}$, $\tilde{\mathbf{P}}$ n'est pas égal à $\mathbf{P}$. De même, $\tilde{\boldsymbol{\Pi}}_{\mathcal{J}}$ est différent de $\boldsymbol{\Pi}_{\mathcal{J}}$ car :

$$\begin{aligned} \tilde{\boldsymbol{\Pi}}_{\mathcal{J}} &= \tilde{\mathbf{P}} - q\mathbf{A}(\tilde{\mathbf{R}};t) \\ &= \mathbf{P} - q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{R};t) - q\mathbf{A}(\mathbf{R};t) \\ &= \boldsymbol{\Pi}_{\mathcal{J}} - q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{R};t) \end{aligned} \tag{56}$$

Compte tenu de (27a) et (31), les relations (53a) et (56) impliquent que les observables $\mathbf{R}$ et $\boldsymbol{\Pi}_{\mathcal{J}}$, associées aux grandeurs véritablement physiques position et quantité de mouvement, sont telles que :

$$\begin{cases} \tilde{\mathbf{R}}_{\mathcal{J}} = \mathbf{R}_{\mathcal{J}'} \\ \tilde{\boldsymbol{\Pi}}_{\mathcal{J}} = \boldsymbol{\Pi}_{\mathcal{J}'} \end{cases} \tag{57}$$

En revanche, l'impulsion $\mathbf{P}$ (qui n'est pas véritablement physique) ne vérifie pas une relation analogue, puisque d'après (27b) et (53b) :

$$\tilde{\mathbf{P}}_{\mathcal{J}} \neq \mathbf{P}_{\mathcal{J}'} \tag{58}$$

Nous allons voir qu'il s'agit là d'un résultat général : *à toute grandeur physique véritable est associé en mécanique quantique un opérateur* $G_{\mathcal{J}}(t)$ *qui vérifie :*

$$\tilde{G}_{\mathcal{J}} = G_{\mathcal{J}'}(t) \tag{59}$$

Cette égalité est l'analogue quantique de la relation classique (16) ; elle montre que, sauf dans le cas particulier de **R** ou d'une fonction de **R** seul, *l'opérateur correspondant à une grandeur véritablement physique dépend de la jauge* $\mathcal{J}$; nous en avons déjà vu des exemples en (29) et (32).

Pour démontrer (59), il suffit d'appliquer les règles de quantification énoncées au Chapitre III à une fonction $\mathcal{G}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ et d'utiliser la relation (17), caractéristique des grandeurs classiques véritablement physiques. On remplace donc **r** et **p** par les opérateurs **R** et **P** et l'on obtient (si nécessaire, après une symétrisation convenable par rapport à ces opérateurs) l'opérateur $G_{\mathcal{J}}(t)$. Si la forme de la fonction $G_{\mathcal{J}}$ dépend de la jauge choisie, l'opérateur $G_{\mathcal{J}}(t)$ dépend également de $\mathcal{J}$. Lorsque la grandeur associée à $G_{\mathcal{J}}$ est véritablement physique, on a d'après (17) :

$$G_{\mathcal{J}}[\mathbf{R}, \mathbf{P}; t] = G_{\mathcal{J}'}[\mathbf{R}, \mathbf{P} + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{R}; t); t] \tag{60}$$

Appliquons la transformation unitaire $T_{\chi}(t)$ à cette égalité ; il vient :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{J}}[\mathbf{R}, \mathbf{P}; t] &= \tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{J}'}[\mathbf{R}, \mathbf{P} + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{R}; t); t] \\ &= \tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{J}'}[\tilde{\mathbf{R}}, \tilde{\mathbf{P}} + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\tilde{\mathbf{R}}; t); t] \end{aligned} \tag{61}$$

C'est-à-dire, compte tenu de (53) :

$$\tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{J}}[\mathbf{R}, \mathbf{P}; t] = \tilde{\mathcal{G}}_{\mathcal{J}'}[\mathbf{R}, \mathbf{P}; t] \tag{62}$$

Après une symétrisation éventuelle des deux membres de cette égalité, on obtient bien (59).

Donnons quelques exemptes d'observables véritablement physiques ; en plus de **R** et $\boldsymbol{\Pi}_{\mathcal{J}}$, on peut citer le moment $\boldsymbol{\Lambda}_{\mathcal{J}}$ de la quantité de mouvement [*cf.* (32)], ou encore l'énergie cinétique :

$$\Gamma_{\mathcal{J}} = \frac{\boldsymbol{\Pi}_{\mathcal{J}}^2}{2m} = \frac{1}{2m}[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}; t)]^2 \tag{63}$$

Par contre **P** et **L** ne sont pas véritablement physiques ; il en est de même pour l'hamiltonien, puisque la relation (51) implique en général que :

$$\tilde{H}_{\mathcal{J}}(t) \neq H_{\mathcal{J}'}(t) \tag{64}$$

Remarque:

En mécanique classique, il est bien connu que l'énergie totale d'une particule se déplaçant dans un champ électromagnétique indépendant du temps est une constante du mouvement. Effectivement, on peut dans ce cas se limiter à des potentiels également indépendants du temps, et l'on voit d'après (51) qu'alors :

$$\tilde{H}_{\mathcal{J}} = H_{\mathcal{J}'} \tag{65}$$

Dans ce cas particulier, $H_{\mathcal{J}}$ est bien une observable véritablement physique, que l'on peut donc interpréter comme l'énergie totale de la particule.

β. *Probabilités des différents résultats possibles lors d'une mesure portant sur une grandeur physique véritable*

Supposons qu'à l'instant t on veuille mesurer une grandeur véritablement physique. Dans la jauge $\mathcal{J}$, l'état du système est à cet instant décrit par le ket [7] $|\psi\rangle$, et la grandeur physique par l'observable $G_{\mathcal{J}}$. Soit $|\varphi_n\rangle$ un vecteur propre de $G_{\mathcal{J}}$, de valeur propre g_n (supposée pour simplifier non dégénérée) :

$$G_{\mathcal{J}}|\varphi_n\rangle = g_n|\varphi_n\rangle \tag{66}$$

Calculée dans la jauge $\mathcal{J}$ à partir des postulats de la mécanique quantique, la probabilité d'obtenir g_n dans la mesure envisagée vaut :

$$\mathcal{P}_n = |\langle\varphi_n|\psi\rangle|^2 \tag{67}$$

Que devient cette prédiction lors d'un changement de jauge ? D'après (59), l'opérateur $G_{\mathcal{J}'}$, associé à la grandeur considérée dans la nouvelle jauge $\mathcal{J}'$ admet le ket :

$$|\varphi'_n\rangle = T_\chi|\varphi_n\rangle \tag{68}$$

pour vecteur propre, avec la même valeur propre g_n qu'en (66). En effet :

$$\begin{aligned} G_{\mathcal{J}'}|\varphi'_n\rangle &= T_\chi\, G_{\mathcal{J}}\, T_\chi^\dagger\, T_\chi|\varphi_n\rangle \\ &= T_\chi\, g_n|\varphi_n\rangle = g_n|\varphi'_n\rangle \end{aligned} \tag{69}$$

Dans la jauge $\mathcal{J}'$, g_n apparaît donc toujours comme un résultat de mesure possible. De plus, le calcul de la probabilité correspondante donnera la même valeur que dans la jauge $\mathcal{J}$, puisque d'après (36a) et (68) :

$$\langle\varphi'_n|\psi'\rangle = \langle\varphi_n|T_\chi^\dagger\, T_\chi|\psi\rangle = \langle\varphi_n|\psi\rangle \tag{70}$$

Nous vérifions donc bien que les postulats de la mécanique quantique conduisent à des *prévisions physiques indépendantes de la jauge* : les résultats possibles d'une mesure quelconque et les probabilités associées sont invariants dans un changement de jauge.

γ. *Densité et courant de probabilité*

Calculons, à partir des formules (D-9) et (D-20) du Chapitre III, la densité $\rho(\mathbf{r},t)$ et le courant de probabilité $\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ dans deux jauges différentes $\mathcal{J}$ et $\mathcal{J}'$; pour la première jauge, on a :

$$\rho(\mathbf{r},t) = |\psi(\mathbf{r},t)|^2 \tag{71}$$

et :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{m}\mathrm{Re}\left\{\psi^*(\mathbf{r},t)\left[\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla} - q\mathbf{A}(\mathbf{r};t)\right]\psi(\mathbf{r},t)\right\} \tag{72}$$

7. Nous n'écrivons pas la dépendance par rapport au temps, puisque toutes les quantités doivent être prises à l'instant t où l'on veut effectuer la mesure.

La relation (44) montre immédiatement que :

$$\rho'(\mathbf{r},t) = |\psi'(\mathbf{r},t)|^2 = \rho(\mathbf{r},t) \tag{73}$$

Par ailleurs, elle entraîne également :

$$\begin{aligned}\mathbf{J}'(\mathbf{r},t) &= \frac{1}{m}\text{Re}\left\{e^{-i\frac{q}{\hbar}\chi(\mathbf{r};t)}\psi^*(\mathbf{r},t)\left[\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla} - q\mathbf{A}'(\mathbf{r};t)\right]e^{i\frac{q}{\hbar}\chi(\mathbf{r};t)}\psi(\mathbf{r},t)\right\}\\ &= \frac{1}{m}\text{Re}\left\{\psi^*(\mathbf{r},t)\left[\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla} - q\mathbf{A}'(\mathbf{r};t) + q\boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r};t)\right]\psi(\mathbf{r},t)\right\}\end{aligned} \tag{74}$$

c'est-à-dire, compte tenu de (2) :

$$\mathbf{J}'(\mathbf{r},t) = \mathbf{J}(\mathbf{r},t) \tag{75}$$

La densité et le courant de probabilité sont donc invariants lors d'un changement de jauge. Ce résultat était d'ailleurs prévisible à partir des conclusions du § 3-c-γ précédent ; en effet [*cf.* relation (D-19) du Chapitre III], $\rho(\mathbf{r},t)$ et $\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ peuvent être considérés comme les valeurs moyennes des opérateurs $|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|$ et :

$$\mathbf{K}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m}\left\{|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\boldsymbol{\Pi}_{\mathcal{J}} + \boldsymbol{\Pi}_{\mathcal{J}}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\right\} \tag{76}$$

Il n'est pas difficile de montrer que ces deux opérateurs satisfont la relation (59) ; ils décrivent donc des grandeurs véritablement physiques dont la valeur moyenne est invariante de jauge.

Références et conseils de lecture :

Messiah (1.17), Chap. XXI, §§ 20 à 22 ; Sakurai (2.7), § 8-1.

L'invariance de jauge, étendue à d'autres champs, a suscité récemment un grand intérêt en physique des particules ; voir par exemple à ce sujet l'article de Abers et Lee (16.35).

Complément J_{III}

Propagateur de l'équation de Schrödinger

1. Introduction. Idée physique

Considérons une particule décrite par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r},t)$. L'équation de Schrödinger permet de calculer $\dfrac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t)$, c'est-à-dire la vitesse de variation de $\psi(\mathbf{r},t)$ avec t. Elle donne donc l'évolution dans le temps de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r},t)$ en utilisant un point de vue différentiel. On peut se demander s'il est possible d'adopter un point de vue plus global (bien qu'en fait équivalent) qui permette de déterminer directement la valeur $\psi(\mathbf{r}_0,t)$, prise par la fonction d'onde en un point $\mathbf{r}_0$ et à un instant t donnés, à partir de la connaissance de toute la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r},t')$ à un instant t' antérieur (qui n'est pas forcément infiniment voisin).

Il est commode pour cela de s'inspirer d'un autre domaine de la physique, l'électromagnétisme, où les deux points de vue sont possibles. Les *équations de Maxwell* (point de vue différentiel) donnent les vitesses de variation des diverses composantes des champs électrique et magnétique ; le *principe de Huygens* (point de vue global) permet, connaissant un champ monochromatique sur une surface Σ, de calculer directement le champ en un point M quelconque : on somme les champs rayonnés au point M par des *sources secondaires fictives* N_1, N_2, N_3, ... situées sur la surface Σ et dont l'état ondulatoire dépend de la valeur des champs en N_1, N_2, N_3, ... (Fig. 1).

Nous nous proposons de montrer dans ce complément qu'il existe en mécanique quantique un analogue du principe de Huygens. De façon plus précise, on peut écrire, pour $t_2 > t_1$:

$$\psi(\mathbf{r}_2,t_2) = \int \mathrm{d}^3 r_1\, K(\mathbf{r}_2,t_2;\mathbf{r}_1,t_1)\ \psi(\mathbf{r}_1,t_1) \tag{1}$$

formule dont l'interprétation physique est la suivante : l'amplitude de probabilité de trouver la particule en $\mathbf{r}_2$ à l'instant t_2 s'obtient en sommant toutes les amplitudes

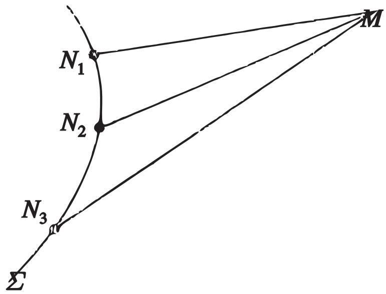


FIGURE *1 – Dans une expérience de diffraction, le principe de Huygens permet de calculer le champ électrique an point M comme une somme de champs rayonnés par des sources secondaires N_1, N_2, N_3, ... situées sur une surface Σ.*

"rayonnées" par les "sources secondaires" $(\mathbf{r}_1, t_1)$, $(\mathbf{r}'_1, t_1)$... situées dans l'espace-temps sur la surface $t = t_1$, chacune de ces sources intervenant avec une importance proportionnelle à $\psi(\mathbf{r}_1, t_1)$, $\psi(\mathbf{r}'_1, t_1)$, ... (Fig. 2). Nous allons démontrer la formule précédente, calculer K, qui s'appelle le *propagateur* de l'équation de Schrödinger, et étudier ses propriétés ; nous indiquerons ensuite de façon très qualitative comment l'on pourrait présenter toute la mécanique quantique en partant de K (formulation lagrangienne de la mécanique quantique ; point de vue de Feynman). Cette question est reprise plus en détail dans l'Appendice IV du Tome III.

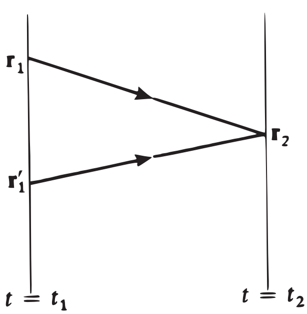


FIGURE *2 – L'amplitude de probabilité $\psi(\mathbf{r}_2, t_2)$ peut s'obtenir en sommant les contributions des diverses amplitudes $\psi(\mathbf{r}_1, t_1)$, $\psi(\mathbf{r}'_1, t_1)$, etc. correspondant à un même instant antérieur t_1. A chacune des flèches de la figure est associé un "propagateur" $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$, $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}'_1, t_1)$, etc.*

2. Existence et propriétés d'un propagateur $K(2, 1)$

2-a. Existence d'un propagateur

Le problème est de relier directement les états du système à deux instants différents. Ceci est possible grâce à l'opérateur d'évolution introduit dans le Complément F_{III} ; on peut en effet écrire :

$$|\psi(t_2)\rangle = U(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle \tag{2}$$

De $|\psi(t_2)\rangle$, on tire aisément la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}_2, t_2)$:

$$\psi(\mathbf{r}_2, t_2) = \langle \mathbf{r}_2|\psi(t_2)\rangle \tag{3}$$

En reportant (2) dans (3), et en insérant la relation de fermeture :

$$\int \mathrm{d}^3 r_1 |\mathbf{r}_1\rangle \langle \mathbf{r}_1| = \mathbb{1} \tag{4}$$

entre $U(t_2, t_1)$ et $|\psi(t_1)\rangle$, il vient :

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}_2, t_2) &= \int \mathrm{d}^3 r_1 \langle \mathbf{r}_2 | U(t_2, t_1) | \mathbf{r}_1 \rangle \, \langle \mathbf{r}_1 | \psi(t_1) \rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3 r_1 \langle \mathbf{r}_2 | U(t_2, t_1) | \mathbf{r}_1 \rangle \, \psi(\mathbf{r}_1, t_1)\end{aligned} \tag{5}$$

On obtient ainsi une formule identique à (1), à condition de poser :

$$\langle \mathbf{r}_2 | U(t_2, t_1) | \mathbf{r}_1 \rangle = K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$$

En fait, on ne désire utiliser des formules du type (1) que pour $t_2 > t_1$; on convient donc de prendre $K = 0$ pour $t_2 < t_1$, de sorte que la définition précise de K est :

$$K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \langle \mathbf{r}_2 | U(t_2, t_1) | \mathbf{r}_1 \rangle \, \theta(t_2 - t_1) \tag{6}$$

$\theta(t_2 - t_1)$ étant la “fonction saut” :

$$\begin{aligned}\theta(t_2 - t_1) &= 1 \quad \text{si} \quad t_2 > t_1 \\ \theta(t_2 - t_1) &= 0 \quad \text{si} \quad t_2 < t_1\end{aligned} \tag{7}$$

L'introduction de $\theta(t_2 - t_1)$ présente un double intérêt, physique et mathématique. Du point de vue physique, on impose ainsi simplement aux sources secondaires situées sur la surface $t = t_1$ de la Figure 2 de ne “rayonner” que vers le futur ; $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$ défini par (6) est appelé pour cette raison *propagateur retardé*. Du point de vue mathématique, nous verrons plus loin que $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$ obéit, à cause du facteur $\theta(t_2 - t_1)$, à une équation aux dérivées partielles ayant au deuxième membre une fonction delta, c'est-à-dire à l'équation de définition d'une *fonction de Green*.

Remarques:

(i) Notons bien cependant que l'équation (5) demeure valable même si $t_2 < t_1$. Signalons d'autre part qu'on pourrait introduire mathématiquement un propagateur “avancé” qui ne serait différent de zéro que pour $t_2 < t_1$, et qui obéirait lui aussi à l'équation de définition d'une fonction de Green. Comme la signification physique d'un tel propagateur avancé n'apparaît pas de façon simple à ce stade, nous ne l'étudierons pas.

(ii) Lorsqu'aucune ambiguïté n'est possible, nous écrirons simplement $K(2, 1)$ à la place de la notation plus longue $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$.

2-b. Interprétation physique de $K(2, 1)$

Elle découle très simplement de la définition (6) : $K(2, 1)$ représente l'amplitude de probabilité pour que, étant partie initialement du point $\mathbf{r}_1$ à l'instant t_1, la particule aboutisse au point $\mathbf{r}_2$ à un instant ultérieur t_2. En effet, prenons comme état initial à l'instant t_1 un état localisé au point $\mathbf{r}_1$:

$$|\psi(t_1)\rangle = |\mathbf{r}_1\rangle \tag{8}$$

A l'instant t_2, le vecteur d'état est devenu :

$$|\psi(t_2)\rangle = U(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle = U(t_2, t_1)|\mathbf{r}_1\rangle \tag{9}$$

L'amplitude de probabilité de trouver la particule au point $\mathbf{r}_2$ à cet instant est alors :

$$\langle \mathbf{r}_2|\psi(t_2)\rangle = \langle \mathbf{r}_2|U(t_2, t_1)|\mathbf{r}_1\rangle \tag{10}$$

2-c. Expression de $K(2,1)$ en fonction des états propres de H

Supposons que l'hamiltonien H ne dépende pas explicitement du temps, et appelons $|\varphi_n\rangle$ et E_n ses états propres et valeurs propres :

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \tag{11}$$

D'après la formule (18) de F_{III}, on a :

$$U(t_2, t_1) = \mathrm{e}^{-iH(t_2-t_1)/\hbar} \tag{12}$$

La relation de fermeture :

$$\sum_n |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| = \mathbb{1} \tag{13}$$

permet d'écrire (12) sous la forme :

$$U(t_2, t_1) = \mathrm{e}^{-iH(t_2-t_1)/\hbar} \sum_n |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| \tag{14}$$

c'est-à-dire, compte tenu de (11) :

$$U(t_2, t_1) = \sum_n \mathrm{e}^{-iE_n(t_2-t_1)/\hbar}|\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| \tag{15}$$

Pour calculer $K(2,1)$, il suffit alors de prendre l'élément de matrice des deux membres de (15) entre $\langle\mathbf{r}_2|$ et $|\mathbf{r}_1\rangle$ et de le multiplier par $\theta(t_2 - t_1)$. Comme :

$$\langle \mathbf{r}_2|\varphi_n\rangle = \varphi_n(\mathbf{r}_2) \tag{16}$$

$$\langle \varphi_n|\mathbf{r}_1\rangle = \varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \tag{17}$$

il vient :

$$K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \theta(t_2 - t_1) \sum_n \varphi_n^*(\mathbf{r}_1)\varphi_n(\mathbf{r}_2)\, \mathrm{e}^{-iE_n(t_2-t_1)/\hbar} \tag{18}$$

2-d. Equation satisfaite par $K(2,1)$

$\varphi_n(\mathbf{r}_2)\,\mathrm{e}^{-iE_nt_2/\hbar}$ est solution de l'équation de Schrödinger. On en déduit que, en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$:

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - H\left(\mathbf{r}_2, \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}_2\right)\right] \varphi_n(\mathbf{r}_2)\mathrm{e}^{-iE_nt_2/\hbar} = 0 \tag{19}$$

$\left(\boldsymbol{\nabla}_2 \text{ est une notation condensée pour désigner les trois opérateurs } \dfrac{\partial}{\partial x_2}, \dfrac{\partial}{\partial y_2}, \dfrac{\partial}{\partial z_2}\right)$.
Appliquons alors aux deux membres de l'équation (18) l'opérateur

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - H\left(\mathbf{r}_2, \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}_2\right)$$

qui n'agit que sur les variables $\mathbf{r}_2$ et t_2. On sait [*cf.* Appendice II, relation (44)] que :

$$\frac{\partial}{\partial t_2}\,\theta(t_2 - t_1) = \delta(t_2 - t_1) \tag{20}$$

Par conséquent, en utilisant (19), on obtient :

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - H\left(\mathbf{r}_2, \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}_2\right)\right] K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \\ i\hbar\delta(t_2 - t_1)\sum_n \varphi_n^*(\mathbf{r}_1)\varphi_n(\mathbf{r}_2)\ \mathrm{e}^{-iE_n(t_2-t_1)/\hbar} \tag{21}$$

A cause de la présence de $\delta(t_2 - t_1)$, on peut, dans la somme sur n qui figure au second membre de (21), remplacer $t_2 - t_1$ par zéro, ce qui rend l'exponentielle égale à 1 ; on fait ainsi apparaître la quantité $\sum_n \varphi_n(\mathbf{r}_2)\varphi_n^*(\mathbf{r}_1)$, qui est égale, d'après (13), (16) et (17), à $\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ [il suffit de prendre l'élément de matrice de (13) entre $\langle\mathbf{r}_2|$ et $|\mathbf{r}_1\rangle$]. Finalement, K satisfait à l'équation :

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - H\left(\mathbf{r}_2, \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}_2\right)\right] K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = i\hbar\ \delta(t_2 - t_1)\,\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \tag{22}$$

Les solutions de l'équation (22), dont le second membre est proportionnel à une "fonction delta" à quatre dimensions, sont appelées *fonctions de Green.* On peut montrer que, pour déterminer complètement $K(2, 1)$, il suffit d'adjoindre à (22) la condition aux limites :

$$K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = 0 \qquad \text{si} \quad t_2 < t_1 \tag{23}$$

Signalons que d'intéressants développements sont possibles à partir des équations (22) et (23), en particulier en ce qui concerne la théorie des perturbations que nous étudierons au Chapitre XI.

3. Formulation lagrangienne de la mécanique quantique

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous donnons ici un aperçu sur des questions qui sont traitées plus en détail dans l'Appendice IV du Tome III.

3-a. Notion de chemin d'espace-temps

Considérons, dans l'espace-temps, les deux points de coordonnées $(\mathbf{r}_1, t_1)$ et $(\mathbf{r}_2, t_2)$ (*cf.* Fig. 3 ; t est porté en abscisses et l'axe des ordonnées schématise

l'ensemble des trois axes d'espace). Choisissons N instants intermédiaires $t_{\alpha_i}(i = 1, 2, ..., N)$ régulièrement répartis entre t_1 et t_2 :

$$t_1 < t_{\alpha_1} < t_{\alpha_2} < ... < t_{\alpha_{N-1}} < t_{\alpha_N} < t_2 \tag{24}$$

et, pour chacun d'eux, une position $\mathbf{r}_{\alpha_i}$ dans l'espace. On construit ainsi, lorsque N tend vers l'infini, une fonction $\mathbf{r}(t)$ (que nous supposerons continue) telle que :

$$\mathbf{r}(t_1) = \mathbf{r}_1 \tag{25a}$$

$$\mathbf{r}(t_2) = \mathbf{r}_2 \tag{25b}$$

On dit que $\mathbf{r}(t)$ définit un *chemin d'espace-temps* entre $(\mathbf{r}_1, t_1)$ et $(\mathbf{r}_2, t_2)$: un tel chemin pourrait être a priori la trajectoire d'un point matériel partant du point $\mathbf{r}_1$ à l'instant t_1 et aboutissant en $\mathbf{r}_2$ au temps t_2.

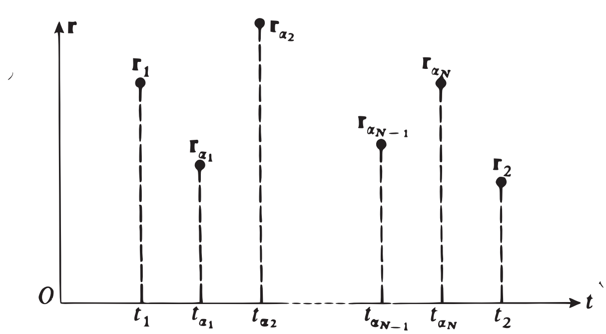


FIGURE *3* – *Schéma associé à un "chemin d'espace-temps" : on prend N instants intermédiaires* $t_{\alpha_i}(i = 1, 2, ..., N)$ *régulièrement répartis entre* t_1, *et* t_2, *et on choisit pour chacun d'eux une valeur de* $\mathbf{r}$.

3-b. Décomposition de $K(2, 1)$ en une somme d'amplitudes partielles

Revenons d'abord au cas où le nombre N d'instants intermédiaires est fini. La relation (10) du Complément F_{III} permet d'écrire :

$$U(t_2, t_1) = U(t_2, t_{\alpha_N})\, U(t_{\alpha_N}, t_{\alpha_{N-1}}) ... U(t_{\alpha_2}, t_{\alpha_1})\, U(t_{\alpha_1}, t_1) \tag{26}$$

Prenons les éléments de matrice des deux membres de (26) entre $\langle \mathbf{r}_2|$ et $|\mathbf{r}_1\rangle$, et insérons la relation de fermeture relative à la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ pour chaque instant intermédiaire t_{α_i}. D'après (6) et (24), on obtient ainsi :

$$K(2, 1) = \int d^3r_{\alpha_N} \int d^3r_{\alpha_{N-1}} ... \int d^3r_{\alpha_2} \int d^3r_{\alpha_1}\; K(2, \alpha_N)\, K(\alpha_N, \alpha_{N-1}) ... \times K(\alpha_2, \alpha_1)\, K(\alpha_1, 1) \tag{27}$$

Considérons alors le produit :

$$K(2, \alpha_N)\, K(\alpha_N, \alpha_{N-1}) \ldots K(\alpha_2, \alpha_1)\, K(\alpha_1, 1) \tag{28}$$

En généralisant le raisonnement du § 2-b, on interprète ce terme comme l'amplitude de probabilité pour que, partie du point 1 $(\mathbf{r}_1, t_1)$, la particule aboutisse au point 2 $(\mathbf{r}_2, t_2)$, en passant successivement par tous les points $\alpha_i(\mathbf{r}_{\alpha_i}, t_{\alpha_i})$ de la Figure 3. Notons que, dans la formule (27), on somme sur toutes les positions $\mathbf{r}_{\alpha_i}$ possibles à chacun des instants t_{α_i}.

Faisons maintenant tendre N vers l'infini [1]. Une suite de points α_i définit alors un chemin d'espace-temps entre 1 et 2, et le produit (28) qui lui est associé devient l'amplitude de probabilité qu'a la particule de suivre ce chemin. Bien entendu, le nombre d'intégrations devient infini dans la formule (27). On comprend pourtant que la sommation sur l'ensemble des positions possibles à chaque instant revient à une sommation sur l'ensemble des chemins possibles. $K(2, 1)$ apparaît ainsi comme une somme (en fait, une intégrale) correspondant à la superposition cohérente des amplitudes associées à tous les chemins d'espace-temps possibles partant de 1 et arrivant à 2.

3-c. Postulats de Feynman

Les notions de propagateur et de chemin d'espace-temps permettent une nouvelle formulation du postulat concernant l'évolution des systèmes physiques dans le temps. Nous allons indiquer ici les idées générales d'une telle formulation dans le cas d'une particule sans spin.

On définit directement $K(2, 1)$ comme l'amplitude de probabilité pour que la particule, partie de $\mathbf{r}_1$ à l'instant t_1, arrive en $\mathbf{r}_2$ au temps t_2. On postule ensuite que :

(*i*) $K(2, 1)$ est la somme d'une infinité d'amplitudes partielles, une pour chacun des chemins d'espace-temps reliant $(\mathbf{r}_1, t_1)$ à $(\mathbf{r}_2, t_2)$.

(*ii*) L'amplitude partielle $K_\Gamma(2, 1)$ associée à un de ces chemins Γ est donnée de la manière suivante : soit S_Γ *l'action classique* calculée le long de Γ, c'est-à-dire :

$$S_\Gamma = \int_{(\Gamma)} \mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, \mathrm{d}t \tag{29}$$

où $\mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ est le lagrangien de la particule (*cf.* Appendice III) ; $K_\Gamma(2, 1)$ vaut alors

$$K_\Gamma(2, 1) = N\, \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar} S_\Gamma} \tag{30}$$

N étant une constante de normalisation (que l'on peut d'ailleurs déterminer explicitement).

On peut montrer que l'équation de Schrödinger apparaît alors comme une conséquence de ces deux postulats. De même, on peut en déduire les relations de commutation canoniques entre composantes des observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$: les deux postulats précédents permettent donc une formulation de la mécanique quantique différente de celle du Chapitre III, mais équivalente.

1. Il n'est pas question, dans le raisonnement exposé ici, de rechercher une quelconque rigueur mathématique.

3-d. Limite classique. Lien avec le principe de Hamilton

La formulation que nous venons d'évoquer est particulièrement intéressante en ce qui concerne le lien entre mécanique quantique et mécanique classique.

Considérons en effet une situation dans laquelle les actions S_Γ sont grandes devant $\hbar$. Dans ce cas, la variation ΔS_Γ de l'action entre deux chemins différents, même si elle est petite en valeur relative $\left(\dfrac{\Delta S_\Gamma}{S_\Gamma} \ll 1\right)$, est généralement beaucoup plus grande que $\hbar$. Par conséquent, la phase de $K_\Gamma(2,1)$ varie rapidement, et les contributions, à l'amplitude globale $K(2,1)$, de la plupart des chemins Γ se détruisent par interférence. Supposons cependant qu'il existe un chemin Γ_0 pour lequel *l'action est stationnaire* (c'est-à-dire qu'elle ne varie pas, au premier ordre, lorsque l'on passe de Γ_0 à un chemin infiniment voisin). L'amplitude $K_{\Gamma_0}(2,1)$ interfère alors constructivement avec celles des chemins voisins de Γ_0, puisque cette fois leurs phases restent pratiquement égales. Par conséquent, lorsque les actions S_Γ sont grandes devant $\hbar$, on se trouve en présence d'une situation "quasi-classique" : pour obtenir $K(2,1)$, on peut ignorer tous les chemins sauf Γ_0 et les chemins infiniment voisins ; on peut donc dire qu'entre les points 1 et 2, la particule suit la trajectoire Γ_0. Or il s'agit bien là de la trajectoire classique, puisque le principe de Hamilton définit celle-ci comme le chemin le long duquel l'action est minimale. Les postulats de Feynman incluent donc, à la limite classique, le principe de moindre action de Hamilton. Ils permettent de plus d'en donner une explication imagée : c'est l'onde associée à la particule qui, en "tâtant" les divers chemins possibles, sélectionne celui pour lequel l'action sera la plus faible.

La formulation lagrangienne de la mécanique quantique présente de nombreux autres avantages, dans le détail desquels nous n'entrerons pas ici. Signalons par exemple qu'elle se prête aisément à une généralisation relativiste, puisqu'on raisonne directement dans l'espace-temps ; de plus, elle peut s'appliquer à tout système classique (pas forcément mécanique) régi par un principe variationnel (par exemple, un champ).

Elle souffre cependant d'un certain nombre d'inconvénients sur le plan mathématique (sommation sur une infinité de chemins, limite $N \longrightarrow \infty$, ...).

Références et conseils de lecture :

Article original de Feynman (2.38) ; Feynman and Hibbs (2.25) ; Bjorken and Drell (2.6), Chap. 6 et 7.

Complément K_{III}

Niveaux instables. Durée de vie

1. Introduction

Considérons un système conservatif (c'est-à-dire un système dont l'hamiltonien H est indépendant du temps). Supposons qu'à l'instant $t = 0$ l'état du système soit l'un des états propres $|\varphi_n\rangle$ de l'hamiltonien, d'énergie E_n :

$$|\psi(0)\rangle = |\varphi_n\rangle \tag{1}$$

avec :

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \tag{2}$$

Dans ce cas, le système reste indéfiniment dans le même état (état stationnaire, § D-2-b du Chapitre III).

Nous étudierons au Chapitre VII l'atome d'hydrogène, en résolvant l'équation aux valeurs propres de son hamiltonien, qui est un opérateur indépendant du temps. Les niveaux de l'atome d'hydrogène (c'est-à-dire les valeurs possibles de son énergie) que nous déterminerons ainsi sont en très bon accord avec les énergies mesurées expérimentalement. Pourtant, on sait que la plupart de ces niveaux sont en réalité *instables* : si l'atome se trouve à l'instant $t = 0$ dans un état excité, c'est-à-dire un état propre $|\varphi_n\rangle$ correspondant à une énergie E_n supérieure à celle de l'état fondamental (état d'énergie la plus basse), il “retombe” en général dans cet état fondamental en émettant un ou plusieurs photons. L'état $|\varphi_n\rangle$ n'est donc pas vraiment, dans ce cas, un état stationnaire.

La difficulté précédente vient de ce que, dans les calculs du type de ceux du Chapitre VII, on traite le système étudié (l'atome d'hydrogène) comme s'il était totalement isolé, alors qu'il est en constante interaction avec le champ électromagnétique. Si l'évolution du système global “atome + champ électromagnétique” peut être parfaitement décrite par un hamiltonien, il n'est pas possible en toute rigueur de définir un hamiltonien pour l'atome d'hydrogène seul [*cf.* remarque (v) du § 5-b du Complément E_{III}]. Cependant, comme le couplage entre l'atome et le champ se trouve être faible (on peut montrer que sa “force” est caractérisée par la constante de structure fine $\alpha \simeq \frac{1}{137}$, que nous introduirons au Chapitre VII), l'approximation qui consiste à négliger complètement l'existence du champ électromagnétique est très bonne, sauf bien sûr si l'on s'intéresse précisément à l'instabilité des niveaux.

Remarques:

(*i*) Si un système strictement conservatif et isolé se trouve à l'instant initial dans un état formé par combinaison linéaire de plusieurs états stationnaires, il évolue au cours du temps et ne reste pas toujours dans le même état. Mais son hamiltonien est une constante du mouvement, et par conséquent (*cf.* Chapitre III, § D-2-c) la probabilité de trouver telle ou telle valeur de l'énergie est indépendante du temps, comme la valeur moyenne de l'énergie. Au contraire, dans le cas d'un niveau instable, il y a passage irréversible d'un état à un autre, avec perte d'énergie pour le système : cette énergie est emportée par les photons émis [1].

(*ii*) L'instabilité des niveaux excités d'un atome vient de l'émission spontanée de photons ; l'état fondamental est stable, puisqu'il n'existe pas de niveau d'énergie inférieure. Rappelons toutefois que les atomes peuvent aussi absorber de l'énergie lumineuse, et passer ainsi à un niveau d'énergie supérieure.

Nous nous proposons d'indiquer ici comment on peut tenir compte phénoménologiquement de l'instabilité d'un niveau : il ne peut s'agir de la décrire de manière rigoureuse, puisque nous continuerons à considérer le système comme s'il était isolé, mais seulement de l'incorporer de façon simple dans la description quantique du système.

Un traitement plus précis de ce problème sera donné dans le Complément D_{XIII}. Il permet de justifier l'approche phénoménologique présentée ici.

2. Définition de la durée de vie

L'expérience montre que l'instabilité d'un niveau peut souvent être caractérisée par un paramètre unique τ ayant les dimensions d'un temps, que l'on appelle la *durée de vie* du niveau. Plus précisément, si l'on prépare le système à l'instant $t = 0$ dans l'état instable $|\varphi_n\rangle$, on constate que la probabilité $\mathcal{P}(t)$ pour qu'il s'y trouve encore à un instant ultérieur t vaut

$$\mathcal{P}(t) = \mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{3}$$

On peut également exprimer ce résultat de la façon suivante : considérons un grand nombre $\mathcal{N}$ de systèmes identiques et indépendants préparés tous à l'instant $t = 0$ dans l'état $|\varphi_n\rangle$; à l'instant t, il en restera $N(t) = \mathcal{N}\ \mathrm{e}^{-t/\tau}$ dans cet état. Entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$, un certain nombre $\mathrm{d}n(t)$ de systèmes quittent l'état instable :

$$\mathrm{d}n(t) = N(t) - N(t + \mathrm{d}t) = -\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t = N(t)\frac{\mathrm{d}t}{\tau} \tag{4}$$

Pour chacun des $N(t)$ systèmes qui se trouvent encore à l'instant t dans l'état $|\varphi_n\rangle$, on peut donc définir une probabilité

$$\mathrm{d}\varpi(t) = \frac{\mathrm{d}n(t)}{N(t)} = \frac{\mathrm{d}t}{\tau} \tag{5}$$

pour qu'ils quittent cet état dans l'intervalle de temps $\mathrm{d}t$ suivant l'instant t. On voit que $\mathrm{d}\varpi(t)$ est indépendante de t : on dit que le système a une *probabilité par unité de temps* $\frac{1}{\tau}$ de quitter le niveau instable.

1. Ceux-ci peuvent d'ailleurs également emporter de l'impulsion et du moment cinétique.

Remarques:

(i) Calculons la valeur moyenne du temps pendant lequel le système reste dans l'état instable. Elle vaut :

$$\int_0^\infty t \ \mathrm{e}^{-t/\tau} \frac{\mathrm{d}t}{\tau} = \tau \tag{6}$$

τ est donc le temps moyen passé par le système dans l'état $|\varphi_n\rangle$; c'est pourquoi on l'appelle durée de vie de cet état.

Pour un niveau stable, $\mathcal{P}(t)$ est constamment égale à 1, et la durée de vie τ est infinie.

(ii) Une propriété remarquable de la durée de vie τ est qu'elle ne dépend pas du procédé utilisé pour préparer le système dans l'état instable, c'est-à-dire de son "histoire" antérieure : la durée de vie est une caractéristique du niveau instable lui-même.

(ii) D'après la relation d'incertitude temps-énergie (§ D-2-e du Chapitre III), au temps τ caractéristique de l'évolution d'un niveau instable est associée une incertitude en énergie ΔE donnée par :

$$\Delta E \simeq \frac{\hbar}{\tau} \tag{7}$$

On trouve effectivement que l'énergie d'un niveau instable ne peut pas être déterminée avec une précision arbitraire, mais au mieux avec une incertitude de l'ordre de ΔE ; ΔE est appelée la *largeur naturelle* du niveau considéré. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, la largeur des divers niveaux est négligeable devant leur séparation, ce qui explique la possibilité de les traiter en première approximation comme s'ils étaient stables.

3. Description phénoménologique de l'instabilité d'un niveau

Considérons tout d'abord un système conservatif que l'on prépare, à l'instant initial, dans l'état propre $|\varphi_n\rangle$ de l'hamiltonien H. D'après la règle (D-54) du Chapitre III, le vecteur d'état devient à l'instant t :

$$|\psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar}|\varphi_n\rangle \tag{8}$$

La probabilité $\mathcal{P}_n(t)$ pour que, dans une mesure à cet instant, on trouve le système dans l'état $|\varphi_n\rangle$ est :

$$\mathcal{P}_n(t) = \left|\mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar}\right|^2 \tag{9}$$

Comme l'énergie E_n est réelle (puisque H est une observable), cette probabilité est constante et égale à 1 : nous retrouvons le fait que $|\varphi_n\rangle$ est un état stationnaire.

Examinons ce qui se produit si, dans l'expression (9), on remplace l'énergie E_n par le nombre complexe :

$$E'_n = E_n - i\hbar\frac{\gamma_n}{2} \tag{10}$$

La probabilité $\mathcal{P}_n(t)$ devient alors :

$$\mathcal{P}'_n(t) = \left|\mathrm{e}^{-i(E_n - i\hbar\frac{\gamma_n}{2})t/\hbar}\right|^2 = \mathrm{e}^{-\gamma_n t} \tag{11}$$

Dans ce cas, la probabilité de trouver le système dans l'état $|\varphi_n\rangle$ décroît exponentiellement au cours du temps, comme dans la formule (3). Donc, pour tenir compte phénoménologiquement de l'instabilité d'un état $|\varphi_n\rangle$ dont la durée de vie est τ_n, il suffit d'ajouter comme en (10) une partie imaginaire à son énergie, en posant :

$$\gamma_n = \frac{1}{\tau_n} \tag{12}$$

Remarque:

Lorsque l'on remplace E_n par E'_n, la norme du vecteur d'état écrit en (8) devient $e^{-\gamma_n t/2}$ et varie donc dans le temps. Ce résultat n'est pas étonnant : nous avons vu au § D-1-c du Chapitre III que la conservation de la norme du vecteur d'état provient de l'hermiticité de l'opérateur hamiltonien ; or, un opérateur dont les valeurs propres sont complexes comme E'_n ne peut pas être hermitique. Bien entendu, comme nous l'avons signalé au § 1, ceci est dû au fait que le système étudié fait partie d'un système plus grand (il interagit avec le champ électromagnétique) et qu'en toute rigueur, on ne peut pas décrire son évolution au moyen d'un hamiltonien. Il est déjà assez remarquable que l'on puisse rendre compte simplement de son évolution en introduisant un “hamiltonien” ayant des valeurs propres complexes.

Complément L_{III}

Exercices

1. Soit, dans un problème à une dimension, une particule dont la fonction d'onde est :

$$\psi(x) = N \frac{e^{ip_0\, x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}}$$

où a et p_0 sont des constantes réelles, et N un coefficient de normalisation.

a. Déterminer N pour que $\psi(x)$ soit normée.

b. On mesure la position de la particule ; quelle est la probabilité pour que le résultat soit compris entre $-\frac{a}{\sqrt{3}}$ et $+\frac{a}{\sqrt{3}}$?

c. Calculer la valeur moyenne de l'impulsion d'une particule ayant $\psi(x)$ comme fonction d'onde.

2. On considère, dans un problème à une dimension, une particule de masse m, dont la fonction d'onde à l'instant t est $\psi(x, t)$.

a. On mesure à l'instant t la distance d de cette particule à l'origine O. Ecrire, en fonction de $\psi(x, t)$, la probabilité $\mathcal{P}(d_0)$ de trouver un résultat supérieur à une longueur donnée d_0. Quelles sont les limites de $\mathcal{P}(d_0)$ lorsque $d_0 \longrightarrow 0$ et $d_0 \longrightarrow \infty$?

b. Au lieu d'effectuer la mesure de la question *a*, on mesure la vitesse v de la particule à l'instant t. Exprimer, en fonction de $\psi(x, t)$, la probabilité de trouver un résultat supérieur à une valeur donnée v_0.

3. La fonction d'onde d'une particule libre, dans un problème à une dimension, est donnée à l'instant $t = 0$ par :

$$\psi(x, 0) = N \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}k\, e^{-|k|/k_0}\, e^{ikx}$$

où k_0 et N sont des constantes.

a. Quelle est la probabilité $\mathcal{P}(p_1, 0)$ pour qu'une mesure de l'impulsion, effectuée à l'instant $t = 0$, donne un résultat compris entre $-p_1$ et $+p_1$? Etudier sommairement la fonction $\mathcal{P}(p_1, 0)$.

b. Que devient cette probabilité $\mathcal{P}(p_1, t)$ si la mesure est effectuée à l'instant t ? Interprétation ?

c. Quelle est la forme du paquet d'ondes à l'instant $t = 0$? Calculer à cet instant le produit $\Delta X \cdot \Delta P$; conclusion ? Décrire qualitativement l'évolution ultérieure du paquet d'ondes.

4. Etalement d'un paquet d'ondes libres

On considère une particule libre.

a. Montrer, en appliquant le théorème d'Ehrenfest, que $\langle X\rangle$ est une fonction linéaire du temps, la valeur moyenne $\langle P\rangle$ restant constante.

b. Ecrire les équations d'évolution des valeurs moyennes $\langle X^2\rangle$ et $\langle XP+PX\rangle$. Intégrer ces équations.

1. En déduire qu'avec un choix convenable de l'origine des temps, l'écart quadratique moyen ΔX est donné par :

$$(\Delta X)^2 = \frac{1}{m^2}(\Delta P)_0^2\, t^2 + (\Delta X)_0^2$$

où $(\Delta X)_0$ et $(\Delta P)_0$ sont les écarts quadratiques moyens à l'instant initial.

Comment varie en fonction du temps la largeur du paquet d'ondes (voir § 3-c du Complément G_I) ? Interprétation physique.

5. Particule soumise à une force constante

Dans un problème à une dimension, on considère une particule d'énergie potentielle $V(X) = -fX$, où f est une constante positive [$V(X)$ a par exemple pour origine l'action du champ de pesanteur, ou encore l'action d'un champ électrique uniforme].

a. Ecrire le théorème d'Ehrenfest pour les valeurs moyennes de la position X et de l'impulsion P de la particule. Intégrer ces équations ; comparer avec le mouvement classique.

b. Montrer que l'écart quadratique moyen ΔP ne varie pas au cours du temps.

c. Ecrire l'équation de Schrödinger en représentation $\{|p\rangle\}$. En déduire une relation entre $\frac{\partial}{\partial t}|\langle p|\psi(t)\rangle|^2$ et $\frac{\partial}{\partial p}|\langle p|\psi(t)\rangle|^2$. Intégrer l'équation ainsi obtenue ; interprétation physique.

6. On considère la fonction d'onde à trois dimensions :

$$\psi(x, y, z) = N\mathrm{e}^{-\left[\frac{|x|}{2a}+\frac{|y|}{2b}+\frac{|z|}{2c}\right]}$$

où a, b, c, sont trois longueurs positives.

a. Calculer N pour que ψ soit normée.

b. Calculer la probabilité pour qu'une mesure de X donne un résultat compris entre 0 et a.

c. Calculer la probabilité pour que des mesures simultanées de Y et de Z donnent des résultats compris respectivement entre $-b$ et $+b$, et $-c$ et $+c$.

d. Calculer la probabilité pour qu'une mesure de l'impulsion donne un résultat compris dans l'élément $\mathrm{d}p_x\, \mathrm{d}p_y\, \mathrm{d}p_z$ centré au point $p_x = p_y = 0$; $p_z = \hbar/c$.

7. Soit $\psi(x,y,z) = \psi(\mathbf{r})$ la fonction d'onde normée d'une particule. Exprimer en fonction de $\psi(\mathbf{r})$ la probabilité pour que :

a. Dans une mesure de l'abscisse X, on trouve un résultat compris entre x_1 et x_2.

b. Dans une mesure de la composante P_x de l'impulsion, on trouve un résultat compris entre p_1 et p_2.

c. Dans des mesures simultanées de X et P_z, on trouve :

$$x_1 \leq x \leq x_2$$
$$p_z \geq 0$$

d. Dans des mesures simultanées de P_x, P_y, P_z, on trouve :

$$p_1 \leq p_x \leq p_2$$
$$p_3 \geq p_y \leq p_4$$
$$p_5 \geq p_z \leq p_6$$

Retrouver le résultat de b lorsque p_3, $p_5 \longrightarrow -\infty$; p_4, $p_6 \longrightarrow +\infty$

e. Dans une mesure de la composante $U = \dfrac{1}{\sqrt{3}}(X+Y+Z)$ de la position, on trouve un résultat compris entre u_1 et u_2.

8. Soit $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ le courant de probabilité associé à une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ décrivant l'état d'une particule de masse m [Chap. III, relations (D-17) et (D-19)].

a. Montrer que :

$$m \int \mathrm{d}^3 r\, \mathbf{J}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{P} \rangle$$

où $\langle \mathbf{P} \rangle$ est la valeur moyenne de l'impulsion.

b. On considère l'opérateur $\mathbf{L}$ (moment cinétique orbital) défini par $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$. Les trois composantes de $\mathbf{L}$ sont-elles des opérateurs hermitiques ? Etablir l'égalité :

$$m \int \mathrm{d}^3 r\; [\mathbf{r} \times \mathbf{J}(\mathbf{r})] = \langle \mathbf{L} \rangle.$$

9. On se propose de montrer que l'état physique d'une particule (sans spin) est complètement déterminé par la donnée de la densité de probabilité $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ et du courant de probabilité $\mathbf{J}(\mathbf{r})$.

a. Supposons la fonction $\psi(\mathbf{r})$ donnée, et soit $\xi(\mathbf{r})$ son argument :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})}\mathrm{e}^{i\xi(\mathbf{r})}$$

Montrer que :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{m}\rho(\mathbf{r})\, \boldsymbol{\nabla}\xi(\mathbf{r})$$

En déduire que deux fonctions d'onde donnant la même densité $\rho(\mathbf{r})$ et le même courant $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ ne peuvent différer que par un facteur de phase global.

b. On se donne des fonctions $\rho(\mathbf{r})$ et $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ arbitraires ; montrer qu'on ne peut leur associer un état quantique $\psi(\mathbf{r})$ que si $\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0$, où $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{J}(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$ est la vitesse associée au fluide de probabilité.

c. On suppose maintenant que la particule est soumise à l'action d'un champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r})$ [voir, Chap. III, la définition (D-20) du courant de probabilité dans ce cas]. Montrer que :

$$\mathbf{J} = \frac{\rho(\mathbf{r})}{m} \left[\hbar \boldsymbol{\nabla} \xi(\mathbf{r}) - q\mathbf{A}(\mathbf{r})\right]$$

et :

$$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{v}(\mathbf{r}) = -\frac{q}{m}\mathbf{B}(\mathbf{r})$$

10. Théorème du viriel

a. Dans un problème à une dimension, on considère une particule d'hamiltonien :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(X)$$

où :

$$V(X) = \lambda X^n$$

Calculer le commutateur $[H, XP]$. S'il existe un ou plusieurs états stationnaires $|\varphi\rangle$ dans le potentiel V, montrer que les valeurs moyennes $\langle T \rangle$ et $\langle V \rangle$ des énergies cinétique et potentielle dans ces états vérifient légalité : $2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$.

b. Dans un problème à trois dimensions, H s'écrit :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R})$$

Calculer le commutateur $[H, \mathbf{R} \cdot \mathbf{P}]$. On suppose que $V(\mathbf{R})$ est une fonction homogène de degré n des variables X, Y, Z. Quelle relation existe-t-il nécessairement entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle moyennes de la particule dans un état stationnaire ?

Application à une particule se déplaçant dans le potentiel $V(r) = -\mathrm{e}^2/r$ (atome d'hydrogène).

N.B. On rappelle qu'une fonction homogène V, de degré n, des variables x, y et z satisfait par définition :

$$V(\alpha x, \alpha y, \alpha z) = \alpha^n V(x, y, z)$$

et qu'elle vérifie l'identité d'Euler :

$$x\frac{\partial V}{\partial x} + y\frac{\partial V}{\partial y} + z\frac{\partial V}{\partial z} = nV(x, y, z).$$

c. Considérons un système de N particules, de positions $\mathbf{R}_i$ et d'impulsions $\mathbf{P}_i (i = 1, 2, ...N)$. Lorsque leur énergie potentielle est une fonction homogène (de degré n) de l'ensemble des composantes X_i, Y_i, Z_i, peut-on généraliser les résultats obtenus plus haut ? Application : on étudie une molécule quelconque, formée de noyaux, de charges $-Z_i q$, et d'électrons de charge q. Toutes ces particules interagissent deux à deux par les forces de Coulomb. Dans un état stationnaire de la molécule, quelle relation existe-t-il entre l'énergie cinétique de l'ensemble des particules et leur énergie d'interaction mutuelle ?

11. Fonction d'onde de deux particules

Dans un problème à une dimension, on considère un système de deux particules (1) et (2), auquel est associée la fonction d'onde $\psi(x_1, x_2)$.

a. Quelle est la probabilité de trouver, lors d'une mesure des positions X_1 et X_2 des deux particules, un résultat tel que :

$$x \leq x_1 \leq x + \mathrm{d}x$$
$$\alpha \leq x_2 \leq \beta ?$$

b. Quelle est la probabilité de trouver la particule (1) entre x et $x + \mathrm{d}x$ [on ne fait pas d'observations sur la particule (2)] ?

c. Donner la probabilité de trouver l'abscisse de l'une au moins des particules entre α et β.

d. Probabilité de trouver l'abscisse d'une particule et une seule entre α et β ?

e. Quelle est la probabilité de trouver l'impulsion de la particule (1) comprise entre p' et p'' et la position de la particule (2) entre α et β ?

f. On mesure les impulsions P_1 et P_2 des deux particules ; quelle probabilité a-t-on de trouver $p' \leq p_1 \leq p''$; $p''' \leq p_2 \leq p''''$?

g. La seule grandeur mesurée est l'impulsion P_1 de la première particule. Calculer à partir des résultats de *e*, puis de ceux de *f*, la probabilité de trouver cette impulsion comprise entre p' et p'' ; comparer les deux résultats obtenus.

h. On mesure la distance algébrique $X_1 - X_2$ entre les deux particules ; quelle probabilité a-t-on de trouver un résultat compris entre $-d$ et $+d$? Quelle est la valeur moyenne de cette distance ?

12. Puits infini à une dimension

On considère une particule de masse m, soumise au potentiel :

$$V(x) = 0 \qquad \text{si} \quad 0 \leq x \leq a.$$
$$V(x) = +\infty \qquad \text{si} \quad x < 0 \quad \text{ou} \quad x > a.$$

On appelle $|\varphi_n\rangle$ les états propres de l'hamiltonien H du système, de valeurs propres $E_n = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ (*cf.* Complément $\mathrm{H_I}$). L'état de la particule à l'instant $t = 0$ est :

$$|\psi(0)\rangle = a_1|\varphi_1\rangle + a_2|\varphi_2\rangle + a_3|\varphi_3\rangle + a_4|\varphi_4\rangle$$

a. Quelle est la probabilité, lorsque l'on mesure l'énergie de la particule dans l'état $|\psi(0)\rangle$, de trouver une valeur inférieure à $\dfrac{3\pi^2\hbar^2}{ma^2}$?

b. Quels sont la valeur moyenne et l'écart quadratique moyen de l'énergie de la particule dans l'état $|\psi(0)\rangle$?

c. Calculer le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ à l'instant t. Les résultats trouvés en a et b à l'instant $t = 0$ restent-ils exacts à un instant t quelconque ?

d. Lors d'une mesure de l'énergie, on trouve le résultat $\dfrac{8\pi^2\hbar^2}{ma^2}$. Après la mesure, quel est l'état du système ? Que trouve-t-on si on mesure à nouveau l'énergie ?

13. Puits infini à deux dimensions (*cf.* Complément G_{II})

Dans un problème à deux dimensions, on considère une particule de masse m ; son hamiltonien H s'écrit :

$$H = H_x + H_y$$

avec :

$$H_x = \frac{P_x^2}{2m} + V(X) \qquad H_y = \frac{P_y^2}{2m} + V(Y)$$

L'énergie potentielle $V(x)$ [ou $V(y)$] est nulle lorsque x (ou y) appartient à l'intervalle $[0,\ a]$, infinie partout ailleurs.

a. Parmi les ensembles suivants d'opérateurs, lesquels forment un E.C.O.C. ?

$$\{H\},\ \{H_x\},\ \{H_x, H_y\},\ \{H, H_x\}$$

b. On considère une particule de fonction d'onde :

$$\psi(x, y) = N \cos\frac{\pi x}{a} \cos\frac{\pi y}{a} \sin\frac{2\pi x}{a} \sin\frac{2\pi y}{a}$$

si $0 \leq x \leq a$ et $0 \leq y \leq a$, nulle partout ailleurs (N est une constante).

α. Quelle est la valeur moyenne $\langle H\rangle$ de l'énergie de la particule ? Si l'on mesure l'énergie H, quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ?

β. On mesure l'observable H_x ; quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ? Si cette mesure a donné le résultat $\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$, quels résultats donnera ensuite une mesure de H_y, et avec quelles probabilités ?

γ. Au lieu d'effectuer les mesures précédentes, on effectue maintenant une mesure simultanée de H_x et P_y. Quelles probabilités a-t-on de trouver :

$$E_x = \frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

et :

$$p_0 \leq p_y \leq p_0 + \mathrm{d}p \ ?$$

14. On considère un système physique dont l'espace des états, qui est à trois dimensions, est rapporté à la base orthonormée formée par les trois kets $|u_1\rangle$, $|u_2\rangle$, $|u_3\rangle$. Dans la base de ces trois vecteurs, l'opérateur hamiltonien H du système et deux observables A et B s'écrivent :

$$H = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad ; \quad A = a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad B = b \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

où ω_0, a et b sont des constantes réelles positives.

Le système physique est à l'instant $t = 0$ dans l'état :

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|u_1\rangle + \frac{1}{2}|u_2\rangle + \frac{1}{2}|u_3\rangle$$

a. On mesure, à l'instant $t = 0$, l'énergie du système. Quelles valeurs peut-on trouver, et avec quelles probabilités ? Calculer, pour le système dans l'état $|\psi(0)\rangle$, la valeur moyenne $\langle H\rangle$ et l'écart quadratique moyen ΔH.

b. Au lieu de mesurer H à l'instant $t = 0$, on mesure A ; quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ? Quel est le vecteur d'état immédiatement après la mesure ?

c. Calculer le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ du système à l'instant t.

d. Calculer les valeurs moyennes $\langle A\rangle(t)$ et $\langle B\rangle(t)$ de A et B à l'instant t. Quelles remarques peut-on faire ?

e. Quels résultats obtient-on si l'on mesure à l'instant t l'observable A ? Même question pour B ; interprétation ?

15. Point de vue d'interaction

(Il est recommandé de lire les Compléments F_{III} et éventuellement G_{III} avant d'entreprendre cet exercice.)

On considère un système physique a priori quelconque. On désigne par $H_0(t)$ son hamiltonien et par $U_0(t, t')$ l'opérateur d'évolution correspondant :

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t} U_0(t, t_0) = H_0(t)\ U_0(t, t_0) \\ U_0(t_0, t_0) = \mathbb{1} \end{cases}$$

On suppose maintenant que l'on perturbe le système, de sorte que son hamiltonien devient :

$$H(t) = H_0(t) + W(t)$$

Le vecteur d'état du système dans le "point de vue d'interaction", $|\psi_I(t)\rangle$, est défini à partir du vecteur d'état $|\psi_S(t)\rangle$ dans le point de vue de Schrödinger par :

$$|\psi_I(t)\rangle = U_0^\dagger(t, t_0)|\psi_S(t)\rangle$$

a. Montrer que l'évolution de $|\psi_I(t)\rangle$ est donnée par :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi_I(t)\rangle = W_I(t)|\psi_I(t)\rangle$$

où $W_I(t)$ est l'opérateur transformé de $W(t)$ par la transformation unitaire associée à $U_0^\dagger(t,t_0)$:

$$W_I(t) = U_0^\dagger(t,t_0)W(t)U_0(t,t_0)$$

Expliquer qualitativement pourquoi, lorsque la perturbation $W(t)$ est très petite devant $H_0(t)$, le mouvement du vecteur $|\psi_I(t)\rangle$ est beaucoup plus lent que celui de $|\psi_S(t)\rangle$.

b. Montrer que l'équation différentielle précédente est équivalente à l'équation intégrale :

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\,W_I(t')|\psi_I(t')\rangle$$

où : $|\psi_I(t_0)\rangle = |\psi_S(t)\rangle$.

c. En résolvant cette équation intégrale par itération, montrer que le ket $|\psi_I(t)\rangle$ peut être développé en puissances successives de W sous la forme :

$$|\psi_I(t)\rangle = \left\{\mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\,W_I(t') + \frac{1}{(i\hbar)^2}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t'\,W_I(t')\int_{t_0}^{t'}\mathrm{d}t''\,W_I(t'') + \ ...\right\}|\psi_I(t_0)\rangle$$

16. Corrélations entre deux particules

(Il est recommandé de lire le Complément E_{III} pour répondre à la question *e* de cet exercice)

Considérons un système physique formé de deux particules (1) et (2), de même masse m, n'interagissant pas entre elles et placées toutes deux dans un puits de potentiel infini de largeur a (*cf.* Complément H_I, § 2-c). On désigne par $H(1)$ et $H(2)$ les hamiltoniens de chacune des deux particules, par $|\varphi_n(1)\rangle$ et $|\varphi_q(2)\rangle$ les états propres correspondants de la première et de la seconde particule, d'énergies $\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ et $\frac{q^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$. Dans l'espace des états du système global, on considère la base des états $|\varphi_n\varphi_q\rangle$ définis par :

$$|\varphi_n\varphi_q\rangle = |\varphi_n(1)\rangle \otimes \varphi_q(2)\rangle$$

a. Quels sont les états propres et les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien $H = H(1) + H(2)$, hamiltonien total du système ? Donner le degré de dégénérescence des deux niveaux d'énergies les plus basses.

b. On suppose que le système est, à l'instant $t = 0$, dans l'état :

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|\varphi_1\varphi_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|\varphi_1\varphi_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|\varphi_2\varphi_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|\varphi_2\varphi_2\rangle$$

α. Quel est l'état du système à l'instant t ?

β. On mesure l'énergie totale H. Quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ?

γ. Mêmes questions si, au lieu de mesurer H, on mesure $H(1)$.

c. α. Montrer que $|\psi(0)\rangle$ est un état produit tensoriel. Lorsque le système est dans cet état, calculer les valeurs moyennes suivantes : $\langle H(1)\rangle$, $\langle H(2)\rangle$ et $\langle H(1)\,H(2)\rangle$. Comparer $\langle H(1)\rangle\,\langle H(2)\rangle$ à $\langle H(1)\,H(2)\rangle$; comment expliquer le résultat obtenu ?

β. Montrer que les résultats précédents restent valables lorsque l'état du système est l'état $|\psi(t)\rangle$, calculé en *b*.

d. On suppose maintenant que l'état $|\psi(0)\rangle$ est donné par :

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}|\varphi_1\varphi_1\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}}|\varphi_1\varphi_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}}|\varphi_2\varphi_1\rangle$$

Montrer que $|\psi(0)\rangle$ ne peut pas être mis sous forme d'un produit tensoriel. Que deviennent alors les réponses aux diverses questions posées en *c* ?

e. α. Ecrire la matrice représentant, dans la base des vecteurs $|\varphi_n\varphi_p\rangle$, l'opérateur densité $\rho(0)$ correspondant au ket $|\psi(0)\rangle$ donné en *b*. Quelle est la matrice densité $\rho(t)$ à l'instant t ? Calculer à l'instant $t = 0$ les traces partielles :

$$\rho(1) = \text{Tr}_2\rho \quad \text{et} \quad \rho(2) = \text{Tr}_1\rho$$

Les opérateurs densités ρ, $\rho(1)$ et $\rho(2)$ décrivent-ils des états purs ? Comparer ρ et $\rho(1)\otimes\rho(2)$; interprétation ?

β. Répondre aux mêmes questions qu'en α, mais en prenant pour $|\psi(0)\rangle$ le ket donné en *d*.

Les exercices qui suivent portent sur l'opérateur densité ; ils supposent donc connus les notions et résultats du Complément E_{III}.

17. Soit ρ l'opérateur densité d'un système quelconque, $|\chi_l\rangle$ et π_l les vecteurs propres et valeurs propres de ρ. Ecrire ρ et ρ^2 en fonction des $|\chi_l\rangle$ et π_l ; quelle est l'allure des matrices représentant ces deux opérateurs dans la base $\{|\chi_l\rangle\}$, d'abord dans le cas où ρ décrit un état pur, puis dans le cas d'un mélange statistique d'états ? (On montrera que, dans un cas pur, ρ a un seul élément diagonal non nul, qui vaut 1, alors que pour un mélange statistique ρ a plusieurs éléments diagonaux compris entre 0 et 1). Montrer que ρ correspond à un cas pur si et seulement si la trace de ρ^2 vaut 1.

18. On considère un système d'opérateur densité $\rho(t)$, évoluant sous l'influence d'un hamiltonien $H(t)$. Montrer que la trace de ρ^2 ne varie pas au cours du temps. Conclusion : le système peut-il évoluer de façon à être successivement dans un état pur et un mélange statistique d'états ?

19. Soit un système global (1) + (2), composé de deux sous-systèmes (1) et (2). A et B désignent deux opérateurs agissant dans l'espace des états $\mathcal{E}(1)\otimes\mathcal{E}(2)$. Montrer que les deux traces partielles $\text{Tr}_1\,\{AB\}$ et $\text{Tr}_1\,\{BA\}$ sont égales lorsque A (ou B) n'agit en fait que dans l'espace $\mathcal{E}(1)$, c'est-à-dire lorsque A (ou B) peut s'écrire :

$$A = A(1)\otimes\mathbb{1}(2) \quad [\text{ou} \;\; B = B(1)\otimes\mathbb{1}(2)]$$

Application : si l'opérateur H, hamiltonien du système global, est la somme de deux opérateurs n'agissant respectivement que dans $\mathcal{E}(1)$ et dans $\mathcal{E}(2)$:

$$H = H(1) + H(2),$$

calculer la variation $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(1)$ de l'opérateur densité réduit $\rho(1)$. Interprétation physique du résultat obtenu.

Exercice 5

Références : Flügge (1.24), §§ 40 et 41 ; Landau and Lifshitz (1.19), § 22.

Exercice 10

Références : Levine (12.3), Chap. 14 ; Eyring et al (12.5), § 18b.

Exercice 15

Références : voir références du Complément $\mathrm{G_{III}}$.

RETOUR SUR LES PROBLÈMES À UNE DIMENSION

Maintenant que nous sommes plus familiers avec le formalisme mathématique et le contenu physique de la mécanique quantique, nous pouvons préciser et compléter un certain nombre de résultats obtenus au Chapitre I. Dans la série des trois compléments qui suivent, nous allons étudier de façon générale les propriétés quantiques d'une particule soumise à l'action d'un potentiel scalaire [1] de forme quelconque, en nous limitant pour simplifier aux problèmes à une dimension. Nous nous intéresserons ainsi successivement aux états stationnaires liés d'une particule, dont les énergies forment un spectre discret (Complément M_{III}), puis aux états non liés correspondant à un continuum d'énergies (Complément N_{III}). De plus, nous examinerons un cas particulier très important par ses applications, notamment en physique du solide, celui où le potentiel est périodique (Complément O_{III}).

1. Les effets d'un potentiel vecteur **A** seront étudiés plus loin, notamment dans le Complément E_{VI}.

Complément M_{III}

Etats liés d'une particule dans un “puits de potentiel” de forme quelconque

Au cours du Complément H_I nous avons déjà étudié dans un cas particulier (puits “carré” fini ou infini) les états liés d'une particule dans un puits de potentiel. A cette occasion, nous avons trouvé certaines propriétés de ces états liés : spectre d'énergie discret, énergie du niveau fondamental supérieure au minimum de l'énergie classique. Ces propriétés sont en fait générales, et ont de nombreuses conséquences physiques ; c'est ce que nous allons montrer dans le présent complément.

Lorsque l'énergie potentielle d'une particule comporte un minimum comme le montre la Figure 1a, on dit que la particule est placée dans un “puits de potentiel”[1]. Avant d'étudier de manière qualitative les états stationnaires d'une particule quantique dans un tel puits, rappelons quel est le mouvement correspondant d'une particule classique. Lorsque son énergie E_{cl} prend la valeur minimale permise $E_{cl} = -V_0$ (V_0 positif est la profondeur du puits), la particule est immobile au point M_0 d'abscisse x_0. Dans le cas où $-V_0 < E_{cl} < 0$, la particule oscille dans le puits, avec une amplitude qui est une fonction croissante de E_{cl}. Enfin, lorsque $E_{cl} > 0$, la particule ne reste pas dans le puits et s'éloigne à l'infini. Les “états liés” de la particule classique correspondent donc à toutes les valeurs négatives de l'énergie comprises entre $-V_0$ et 0.

Pour une particule quantique, la situation se présente de manière très différente. Les états d'énergie E bien définie sont des états stationnaires, dont la fonction d'onde $\varphi(x)$ est solution de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien H :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\right]\varphi(x) = E\,\varphi(x) \tag{1}$$

Une telle équation différentielle du second ordre admet une infinité de solutions, quelle que soit la valeur choisie pour E ; si l'on se donne en un point quelconque des valeurs arbitraires de $\varphi(x)$ et de sa dérivée, on peut par prolongement obtenir φ pour toute valeur de x. Ce n'est donc pas l'équation (1) qui, à elle seule, peut restreindre les valeurs possibles de l'énergie. Cependant, nous allons montrer ici que, si l'on impose de plus à $\varphi(x)$ certaines conditions aux limites, seules restent permises un certain nombre de valeurs de E (quantification des niveaux d'énergie).

1. Quantification de l'énergie des états liés

Nous appellerons “états liés de la particule” les états dont les fonctions d'onde $\varphi(x)$ satisfont l'équation aux valeurs propres (1) et sont de *carré sommable* [ce qui

1. Bien entendu, l'énergie potentielle n'est définie qu'à une constante près. Nous prenons, comme on le fait habituellement, le potentiel nul à l'infini.

est indispensable pour que $\varphi(x)$ puisse réellement décrire l'état physique d'une particule]. Ce sont donc des états stationnaires, pour lesquels la densité de probabilité de présence $|\varphi(x)|^2$ n'a de valeurs notables que dans une région limitée de l'espace [pour que $\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x|\varphi(x)|^2$ converge, il faut que $|\varphi(x)|^2$ tende vers zéro suffisamment vite quand $x \longrightarrow \pm\infty$]. Les états liés rappellent en quelque sorte les mouvements classiques où la particule oscille dans le puits sans jamais en sortir, c'est-à-dire ceux d'énergie E_{cl} négative (mais supérieure à $-V_0$).

En mécanique quantique, nous allons voir que le fait d'imposer à $\varphi(x)$ d'être de carré sommable entraîne que les énergies possibles forment un ensemble discret de valeurs, elles aussi comprises entre $-V_0$ et 0. Revenons pour cela au potentiel représenté sur la Figure 1a. Pour simplifier, nous supposons que $V(x)$ est strictement nul à l'extérieur d'un intervalle $[x_1, x_2]$. Si $x < x_1$ (région I), on a $V(x) = 0$, et la solution de l'équation (1) s'écrit immédiatement :

– si $E > 0$:

$$\varphi_{\mathrm{I}}(x) = A\,\mathrm{e}^{ikx} + A'\,\mathrm{e}^{-ikx} \tag{2}$$

avec :

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{3}$$

– si $E < 0$:

$$\varphi_{\mathrm{I}}(x) = B\,\mathrm{e}^{\rho x} + B'\,\mathrm{e}^{-\rho x} \tag{4}$$

avec :

$$\rho = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{5}$$

Nous cherchons une solution de carré sommable ; nous devons donc éliminer la forme (2) où $\varphi_{\mathrm{I}}(x)$ est une superposition d'ondes planes de module constant qui font diverger l'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{x_1} \mathrm{d}x|\varphi_{\mathrm{I}}(x)|^2 \tag{6}$$

Seule reste donc la possibilité (4), et nous obtenons un premier résultat ; *les états liés de la particule ont tous une énergie négative.* Dans (4), nous ne pouvons pas retenir le terme en $\mathrm{e}^{-\rho x}$, qui diverge si $x \longrightarrow -\infty$. Il nous reste donc :

$$\varphi_{\mathrm{I}}(x) = \mathrm{e}^{\rho x} \qquad \text{si} \quad x < x_1 \tag{7}$$

[Nous avons supprimé le facteur de proportionnalité B, puisque l'homogénéité de l'équation (1) nous permet de définir $\varphi(x)$ à un coefficient multiplicatif près].

La valeur de $\varphi(x)$ dans l'intervalle $x_1 \leq x \leq x_2$ (région II) s'obtient par prolongement de $\varphi_{\mathrm{I}}(x)$: nous devons chercher la solution de l'équation (1) qui est égale à $\mathrm{e}^{\rho x_1}$ pour $x = x_1$, et dont la dérivée en ce point vaut $\rho\,\mathrm{e}^{\rho x_1}$. La fonction $\varphi_{\mathrm{II}}(x)$ ainsi obtenue dépend de ρ et, bien sûr, de l'expression exacte de $V(x)$. Toutefois, comme (1) est une équation différentielle du second ordre, $\varphi_{\mathrm{II}}(x)$ est déterminée

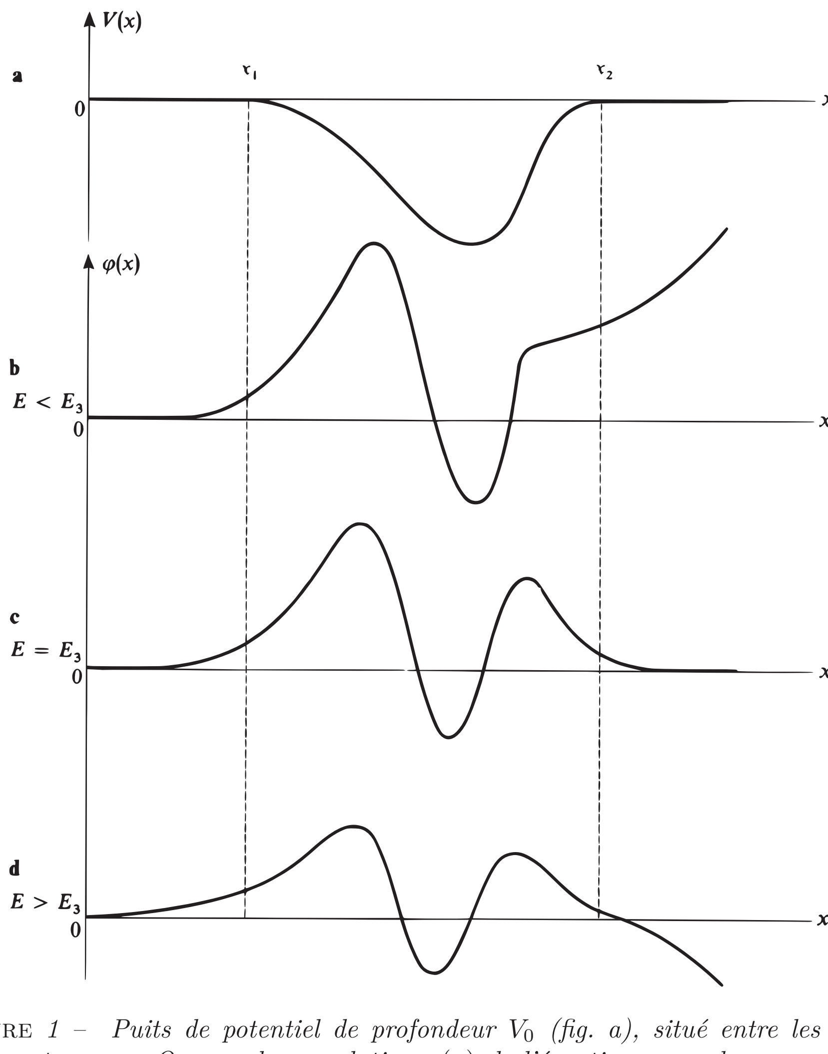


FIGURE *1* – *Puits de potentiel de profondeur V_0 (fig. a), situé entre les points $x = x_1$ et $x = x_2$. On prend une solution $\varphi(x)$ de l'équation aux valeurs propres de H qui, pour $x < x_1$, s'annule exponentiellement lorsque $x \longrightarrow -\infty$; on prolonge ensuite cette solution sur tout l'axe des x. Pour une valeur quelconque de l'énergie E, $\varphi(x)$ diverge comme $\tilde{B}(E)e^{\rho x}$ lorsque $x \longrightarrow +\infty$: la figure b montre le cas où $\tilde{B}(E) > 0$, la figure d celui où $\tilde{B}(E) < 0$. Cependant, si l'énergie E est choisie de façon que $\tilde{B}(E) = 0$, $\varphi(x)$ tend exponentiellement vers zéro lorsque $x \longrightarrow +\infty$ (fig. c), et $\varphi(x)$ est de carré sommable.*

de façon unique par les conditions aux limites précédentes ; on voit de plus qu'elle est réelle (ce qui permet de tracer des graphiques tels que ceux des Figures 1b, 1c et 1d).

Il ne reste plus maintenant qu'à obtenir la solution lorsque $x > x_2$ (région III) ; cette solution peut s'écrire :

$$\varphi_{\text{III}}(x) = \tilde{B}\text{e}^{\rho x} + \tilde{B}'\text{e}^{-\rho x} \tag{8}$$

où $\tilde{B}$ et $\tilde{B}'$ sont des constantes réelles déterminées par les deux conditions de continuité de $\varphi(x)$ et $\text{d}\varphi/\text{d}x$ au point $x = x_2$; $\tilde{B}$ et $\tilde{B}'$ dépendent de ρ ainsi que de la fonction $V(x)$.

Nous avons donc construit une solution de l'équation (1), telle que, par exemple, celle qui est représentée sur la Figure 1b. Cette solution est-elle de carré sommable ? On voit sur (8) qu'en général elle ne l'est pas, sauf lorsque $\tilde{B}$ est nul (ce cas particulier est représenté sur la Figure 1c). Or, pour une fonction $V(x)$ donnée, $\tilde{B}$ est fonction de E par l'intermédiaire de ρ. Les seules valeurs de E pour lesquelles il existe un état lié sont donc les solutions de l'équation $\tilde{B}(E) = 0$; ces solutions E_1, E_2, ... (*cf.* Fig. 2) forment un spectre discret qui, bien sûr, dépend du potentiel $V(x)$ choisi (nous verrons dans le paragraphe suivant que toutes les énergies E_i sont supérieures à $-V_0$).

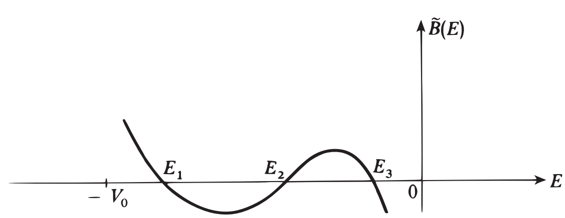


FIGURE 2 – *Représentation graphique de la fonction $\tilde{B}(E)$. Les zéros de $\tilde{B}(E)$ donnent les valeurs de E pour lesquelles $\varphi(x)$ est de carré sommable (situation de la Figure 1c), c'est-à-dire les énergies E_1, E_2, E_3, ... des états liés ; toutes ces énergies sont comprises entre $-V_0$ et 0.*

Nous aboutissons donc au résultat suivant : *les valeurs possibles de l'énergie des états liés d'une particule placée dans un puits de potentiel de forme quelconque forment un ensemble discret* (on dit souvent que l'énergie des états liés est quantifiée). Ce résultat est à rapprocher de la quantification des modes électromagnétiques dans une cavité ; il n'a pas d'analogue en mécanique classique où, comme nous l'avons vu, toutes les valeurs de l'énergie comprises entre $-V_0$ et 0 sont acceptables. En mécanique quantique, le niveau d'énergie la plus basse E_1 est appelé le *niveau fondamental,* celui d'énergie immédiatement supérieure E_2 le *premier niveau excité,* celui qui a l'énergie suivante E_3 le deuxième niveau excité, etc. On associe souvent à chacun de ces niveaux le schéma suivant : on trace, à l'intérieur du puits de potentiel qui représente $V(x)$, un trait horizontal dont la position verticale correspond à l'énergie du niveau et dont la longueur donne une idée de l'extension spatiale de

la fonction d'onde (ce trait couvre en fait les points de l'axe que pourrait atteindre une particule classique de même énergie). Pour l'ensemble des niveaux d'énergie, on obtient un schéma du type de celui de la Figure 3.

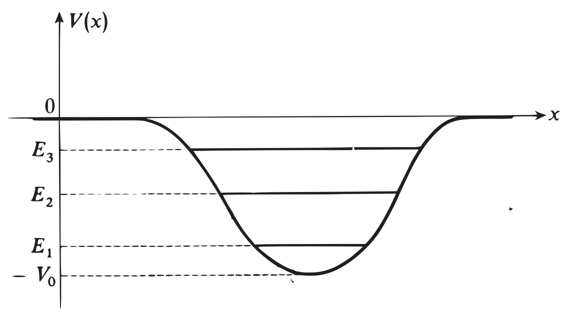


FIGURE *3 – Représentation schématique des états liés d'une particule dans un puits de potentiel. Pour chacun de ces états stationnaires, on trace un trait horizontal dont l'ordonnée est égale à l'énergie du niveau correspondant. On limite ce trait aux points d'intersection avec la courbe représentant le potentiel $V(x)$, c'est-à-dire à la région où s'effectuerait le mouvement classique de même énergie ; ceci donne une idée de l'extension de la fonction d'onde.*

Le phénomène de quantification de l'énergie a été, comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, l'un de ceux qui ont conduit à l'introduction de la mécanique quantique. Il apparaît dans de très nombreux systèmes physiques : niveaux d'énergie discrets des atomes (*cf.* Chap. VII, atome d'hydrogène), de l'oscillateur harmonique (*cf.* Chap. V), des noyaux atomiques, etc.

2. Valeur minimale de l'énergie du niveau fondamental

Nous allons montrer que les énergies E_1, E_2, etc. sont toutes supérieures à la valeur minimale $-V_0$ de l'énergie potentielle $V(x)$; nous verrons ensuite comment ce résultat se comprend aisément à partir de la relation de Heisenberg (Chapitre I, § C-3).

Si $\varphi(x)$ est une solution de (1), on obtient, en multipliant cette équation par $\varphi^*(x)$ et en intégrant l'égalité ainsi obtenue :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\ \varphi^*(x)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\,\varphi(x) + \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, V(x)\ |\varphi(x)|^2 = E\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\ |\varphi(x)|^2 \tag{9}$$

Pour un état lié, on peut normer la fonction $\varphi(x)$, et l'égalité (9) s'écrit alors simplement :

$$E = \langle T\rangle + \langle V\rangle \tag{10}$$

avec :

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \varphi^*(x) \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \varphi(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \left| \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \varphi(x) \right|^2 \tag{11}$$

[on a effectué une intégration par parties et utilisé le fait que $\varphi(x)$ s'annule lorsque $|x| \longrightarrow \infty$] et :

$$\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, V(x) |\varphi(x)|^2 \tag{12}$$

L'égalité (10) exprime simplement que E est la somme des valeurs moyennes de l'énergie cinétique :

$$\langle T \rangle = \langle \varphi \left| \frac{P^2}{2m} \right| \varphi \rangle \tag{13}$$

et de l'énergie potentielle :

$$\langle V \rangle = \langle \varphi | V(x) | \varphi \rangle \tag{14}$$

Des égalités (11) et (12), il découle immédiatement que

$$\langle T \rangle > 0 \tag{15}$$

$$\langle V \rangle \geq \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, (-V_0) \, |\varphi(x)|^2 = -V_0 \tag{16}$$

Par suite :

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle > \langle V \rangle \geq -V_0 \tag{17}$$

Par ailleurs, E est négatif, comme nous l'avons montré dans le § 1 ; nous voyons donc que, *comme en mécanique classique, l'énergie des états liés est toujours comprise entre* $-V_0$ *et* 0.

Il existe toutefois une différence importante entre les situations classique et quantique. Si, en mécanique classique, la particule peut avoir une énergie égale à $-V_0$ (cas de la particule immobile en M_0) ou légèrement supérieure (cas des petites oscillations), il n'en est pas de même en mécanique quantique : l'énergie la plus basse possible est l'énergie E_1 du niveau fondamental, qui est strictement supérieure à $-V_0$(*cf.* Fig. 3). Les relations de Heisenberg permettent de comprendre l'origine physique de ce résultat.

En effet, si nous cherchons à construire un état de la particule pour lequel l'énergie potentielle moyenne est aussi faible que possible, on voit sur (12) qu'il faut prendre une fonction d'onde pratiquement localisée au point M_0. L'écart quadratique moyen ΔX est alors très petit, de sorte que ΔP est nécessairement très grand. Comme :

$$\langle P^2 \rangle = (\Delta P)^2 + \langle P \rangle^2 \geq (\Delta P)^2 \tag{18}$$

l'énergie cinétique $\langle T \rangle = \langle P^2 \rangle / 2m$ est alors également très grande. Donc, si l'énergie potentielle de la particule approche de son minimum, l'énergie cinétique augmente

indéfiniment. La fonction d'onde de l'état fondamental correspond à un compromis, pour lequel la somme de ces deux énergies est minimale. L'état fondamental de la particule quantique est ainsi caractérisé par une fonction d'onde qui a une certaine étendue spatiale (*cf.* Fig. 3), et son énergie est strictement supérieure à $-V_0$: contrairement à ce qui se passe en mécanique classique, il n'existe pas en mécanique quantique d'état d'énergie bien définie où la particule serait "au repos" au fond du puits de potentiel.

Remarque:

Comme l'énergie des états liés est comprise entre $-V_0$ et 0, de tels états ne peuvent exister que si le potentiel $V(x)$ prend des valeurs négatives dans une ou plusieurs régions de l'axe des x; c'est pourquoi nous avons pris dans ce complément un "puits" de potentiel comme celui représenté sur la Figure 1a (alors que dans le complément suivant nous ne nous limiterons pas au cas d'un puits de potentiel).

Il n'est cependant pas exclu que $V(x)$ soit positif pour certaines valeurs de x, par exemple que le "puits" soit encadré par des "barrières" de potentiel comme le montre la Figure 4 (nous supposons toujours le potentiel nul à l'infini). Dans ce cas, certains mouvements classiques d'énergie positive restent bornés, tandis qu'en mécanique quantique le même raisonnement que plus haut montre que les états liés ont toujours une énergie qui est comprise entre $-V_0$ et 0. Physiquement, cette différence provient de ce qu'une barrière de potentiel de hauteur finie n'est jamais capable de faire complètement rebrousser chemin à une particule quantique : cette dernière a toujours une probabilité non nulle de passer par effet tunnel (Complément H_I, § 2-b-β).

Références et conseils de lecture :

Feynman III (1.2), § 16-6 ; Messiah (1.17), Chap. III, § 11 ; Ayant et Belorizky (1.10), Chap. IV, §§ 1, 2, 3 ; Schiff (1.18), § 8.

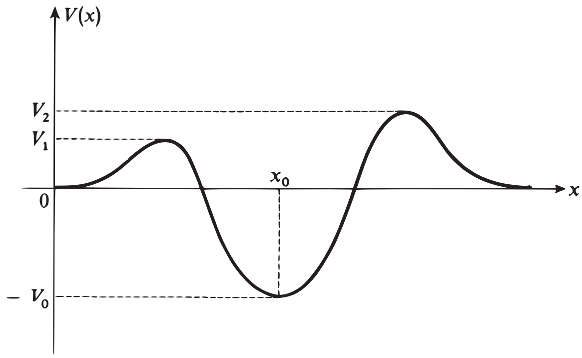


FIGURE *4* – *Puits de potentiel de profondeur V_0 situé entre deux barrières de potentiel de hauteurs V_1 et V_2 (on suppose par exemple $V_1 \leq V_2$). Classiquement, il existe des mouvements d'énergie comprise entre $-V_0$ et V_1 et qui restent limités entre les deux barrières. En mécanique quantique, une particule d'énergie comprise entre 0 et V_1 peut traverser les barrières de potentiel par effet tunnel ; par suite, les états liés ont toujours une énergie comprise entre $-V_0$ et 0.*

Complément N_{III}

Etats non liés d'une particule en présence d'un puits ou d'une barrière de potentiel de forme quelconque

Dans le Complément M_{III}, nous avons montré que les états liés d'une particule soumise à l'action d'un potentiel $V(x)$ ont une énergie négative [1], et qu'ils n'existent que si $V(x)$ est un potentiel attractif (puits de potentiel permettant des mouvements classiques bornés). Nous avons dû rejeter les valeurs positives de l'énergie car elles conduisent à des fonctions propres $\varphi_k(x)$ de l'hamiltonien H se comportant à l'infini comme des superpositions d'exponentielles $e^{\pm ikx}$, de carré non sommable. Toutefois, nous avons vu dès le Chapitre I que, si l'on superpose linéairement de telles fonctions, on peut construire des fonctions d'onde $\psi(x)$ de carré sommable (paquets d'ondes), qui sont donc susceptibles de représenter l'état physique d'une particule. Bien sûr, comme les états ainsi obtenus font intervenir plusieurs valeurs de k, c'est-à-dire de l'énergie, ce ne sont plus des états stationnaires ; c'est pourquoi la fonction d'onde $\psi(x)$ évolue au cours du temps, se propage et se déforme. Cependant, le fait que $\psi(x)$ soit directement développée sur les fonctions propres $\varphi_k(x)$ permet de calculer très simplement cette évolution [c'est ce que nous avons fait par exemple dans le Complément J_I où, à partir des propriétés des $\varphi_k(x)$, nous avons calculé les coefficients de transmission et de réflexion d'une barrière de potentiel, le retard à la réflexion, etc...]. C'est pourquoi, bien qu'aucune des $\varphi_k(x)$ prise isolément ne puisse pas représenter un état physique, il est utile d'étudier les fonctions propres de H d'énergie positive [2], comme nous l'avons d'ailleurs déjà fait dans le Complément H_I pour certains potentiels carrés.

Dans le présent complément, nous allons étudier de manière générale (en nous limitant toutefois aux problèmes à une dimension) l'effet d'un potentiel $V(x)$ sur les fonctions propres $\varphi_k(x)$ d'énergie positive ; nous ne faisons ici aucune hypothèse sur la forme de $V(x)$, hormis celle que $V(x)$ s'annule hors d'un intervalle $[x_1, x_2]$ fini de l'axe des x. Le potentiel peut donc présenter une ou plusieurs barrières, puits, etc. Nous allons montrer que, dans tous les cas, l'effet de $V(x)$ sur la fonction $\varphi_k(x)$ peut être décrit par une matrice 2×2, $M(k)$, qui possède un certain nombre de propriétés générales.

Nous obtiendrons ainsi divers résultats indépendants de la forme du potentiel $V(x)$ choisi, par exemple que les coefficients de transmission et de réflexion d'une

1. Rappelons que nous choisissons l'origine des énergies de façon que $V(x)$ soit nul à l'infini.

2. On pourrait également songer à étudier les fonctions propres de H de carré non sommable et d'énergie négative (celles dont l'énergie n'appartient pas au spectre discret obtenu au Complément M_{III}) ; cependant, ces fonctions divergent très rapidement (exponentiellement) à l'infini et, en les superposant linéairement, on n'obtiendrait pas des paquets d'ondes de carré sommable.

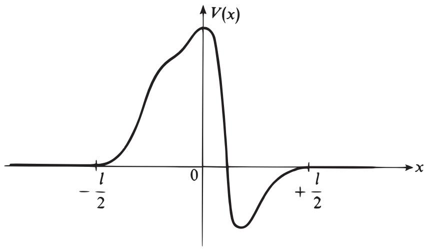


FIGURE *1 – On suppose que le potentiel $V(x)$ considéré varie de manière quelconque dans l'intervalle $-l/2 \leq x \leq l/2$, et s'annule à l'extérieur de cet intervalle.*

barrière (symétrique ou non) sont les mêmes pour une particule venant de la gauche que pour une particule de même énergie venant de la droite. De plus, l'intérêt de ce Complément N_{III} est de servir de point de départ aux calculs du Complément O_{III}, consacré à l'étude des propriétés d'une particule dans un potentiel $V(x)$ de structure périodique.

1. Matrice de transmission $M(k)$

1-a. Définition de $M(k)$

Dans un problème à une dimension, considérons un potentiel $V(x)$ nul hors d'un intervalle $[x_1,\ x_2]$ de longueur l, mais variant de façon quelconque dans cet intervalle (Fig. 1) ; nous choisissons l'origine de l'axe des x au milieu de l'intervalle $[x_1,\ x_2]$, de sorte que les variations de $V(x)$ se produisent pour $|x| < l/2$. L'équation satisfaite par toute fonction d'onde $\varphi(x)$ associée à un état stationnaire d'énergie E est :

$$\left\{\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\right\}\varphi(x) = 0 \tag{1}$$

Dans la suite de ce complément, nous prendrons, pour caractériser l'énergie, le paramètre k donné par :

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{2}$$

Dans la région $x < -l/2$, la fonction e^{ikx} vérifie l'équation (1) ; appelons $v_k(x)$ la solution de cette équation qui coïncide avec e^{ikx} pour $x < -\frac{l}{2}$. Lorsque $x > +\frac{l}{2}$, $v_k(x)$ est nécessairement une combinaison linéaire des deux solutions indépendantes e^{ikx} et e^{-ikx} de (1), ce qui donne :

$$\begin{cases} \text{si} \quad x < -\dfrac{l}{2} : \qquad v_k(x) = \mathrm{e}^{ikx} & \text{(3a)} \\ \text{si} \quad x > +\dfrac{l}{2} : \qquad v_k(x) = F(k)\,\mathrm{e}^{ikx} + G(k)\,\mathrm{e}^{-ikx} & \text{(3b)} \end{cases}$$

où $F(k)$ et $G(k)$ sont des coefficients qui dépendent de k, ainsi que de la forme du potentiel étudié. On peut introduire de même la solution $v'_k(x)$ qui, pour $x < -l/2$,

est égale à e^{-ikx} :

$$\begin{cases} \text{si} \;\; x < -\dfrac{l}{2} : \qquad v'_k(x) = \mathrm{e}^{-ikx} & \text{(4a)} \\ \text{si} \;\; x > +\dfrac{l}{2} : \qquad v'_k(x) = F'(k)\,\mathrm{e}^{ikx} + G'(k)\,\mathrm{e}^{-ikx} & \text{(4b)} \end{cases}$$

La solution la plus générale $\varphi_k(x)$ de l'équation (1) (du deuxième ordre en x), prise pour une valeur de E (c'est-à-dire de k) donnée, est une combinaison linéaire de v_k et v'_k :

$$\varphi_k(x) = A\,v_k(x) + A'\,v'_k(x) \tag{5}$$

Les égalités (3a) et (4a) impliquent que :

$$\text{si} \;\; x < -\frac{l}{2} : \qquad \varphi_k(x) = A\,\mathrm{e}^{ikx} + A'\,\mathrm{e}^{-ikx} \tag{6a}$$

tandis que les égalités (3b) et (4b) donnent :

$$\text{si} \;\; x > +\frac{l}{2} : \qquad \varphi_k(x) = \tilde{A}\,\mathrm{e}^{ikx} + \tilde{A}'\,\mathrm{e}^{-ikx} \tag{6b}$$

avec :

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= F(k)\,A + F'(k)\,A' \\ \tilde{A}' &= G(k)\,A + G'(k)\,A' \end{aligned} \tag{7}$$

Par définition, la matrice $M(k)$ est la matrice 2×2 :

$$M(k) = \begin{pmatrix} F(k) & F'(k) \\ G(k) & G'(k) \end{pmatrix} \tag{8}$$

grâce à laquelle on peut écrire les relations (7) sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \tilde{A} \\ \tilde{A}' \end{pmatrix} = M(k) \begin{pmatrix} A \\ A' \end{pmatrix} \tag{9}$$

$M(k)$ permet donc, à partir du comportement (6a) de la fonction d'onde à gauche du potentiel, de connaître son comportement (6b) à droite ; nous appelons $M(k)$ la "matrice de transmission" du potentiel.

Remarque:

Le courant associé à une fonction d'onde $\varphi(x)$ est :

$$J(x) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\varphi^*(x)\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} - \varphi(x)\frac{\mathrm{d}\varphi^*}{\mathrm{d}x}\right] \tag{10}$$

Par dérivation, il vient :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}J(x) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\varphi^*(x)\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} - \varphi(x)\frac{\mathrm{d}^2\varphi^*}{\mathrm{d}x^2}\right] \tag{11}$$

Compte tenu de (1), on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} J(x) = 0 \tag{12}$$

Donc, le courant $J(x)$ associé à un état stationnaire est le même en tout point de l'axe des x. On peut d'ailleurs remarquer que (12) est simplement l'analogue, à une dimension, de la relation :

$$\text{div}\, \mathbf{J}(\mathbf{r}) = 0 \tag{13}$$

valable, d'après l'égalité (D-11) du Chapitre III, pour tout état stationnaire d'une particule se déplaçant dans l'espace à trois dimensions. D'après (12), le courant $J_k(x)$ associé à $\varphi_k(x)$ peut donc être calculé pour x quelconque en prenant soit la forme (6a), soit la forme (6b) de $\varphi_k(x)$:

$$J_k(x) = \frac{\hbar k}{m} \left[|A|^2 - |A'|^2 \right] = \frac{\hbar k}{m} \left[|\tilde{A}|^2 - |\tilde{A}'|^2 \right] \tag{14}$$

1-b. Propriétés de $M(k)$

α. En utilisant le fait que la fonction $V(x)$ est réelle, on montre aisément que, si $\varphi(x)$ est une solution de l'équation (1), $\varphi^*(x)$ en est également solution. Considérons alors la fonction $v_k^*(x)$; c'est une solution de (1), et la comparaison de (3a) et (4a) montre qu'elle coïncide avec $v'_k(x)$ lorsque $x < -\frac{l}{2}$. On a donc, quel que soit x :

$$v_k^*(x) = v'_k(x) \tag{15}$$

Reportons les égalités (3b) et (4b) dans cette relation ; il vient :

$$F^*(k) = G'(k) \tag{16}$$

$$G^*(k) = F'(k) \tag{17}$$

Il s'ensuit que la matrice $M(k)$ peut être écrite sous la forme simplifiée :

$$M(k) = \begin{pmatrix} F(k) & G^*(k) \\ G(k) & F^*(k) \end{pmatrix} \tag{18}$$

β. Nous avons vu plus haut [*cf.* (12)] que le courant de probabilité $J(x)$ ne dépend pas de x pour un état stationnaire. On doit donc avoir [*cf.* (14)] :

$$|A|^2 - |A'|^2 = |\tilde{A}|^2 - |\tilde{A}'|^2 \tag{19}$$

quels que soient A et A'. Or les relations (9) et (18) donnent :

$$\begin{aligned} |\tilde{A}|^2 - |\tilde{A}'|^2 &= [F(k)A + G^*(k)A'] \, [F^*(k)A^* + G(k)A'^*] \\ &\quad - [G(k)A + F^*(k)A'] \, [G^*(k)A^* + F(k)A'^*] \\ &= \left[|F(k)|^2 - |G(k)|^2 \right] \left[|A|^2 - |A'|^2 \right] \end{aligned} \tag{20}$$

La condition (19) est donc équivalente à :

$$|F(k)|^2 - |G(k)|^2 = \text{Det}\, M(k) = 1 \tag{21}$$

Remarques:

(i) Nous n'avons fait aucune hypothèse particulière sur la forme du potentiel. S'il est pair, c'est-à-dire si $V(x) = V(-x)$, la matrice $M(k)$ possède une propriété supplémentaire : on peut montrer que $G(k)$ est imaginaire pur.

(ii) Les égalités (6) montrent que A et $\tilde{A}'$ sont les coefficients d'ondes planes “entrantes”, c'est-à-dire d'ondes associées à des particules arrivant respectivement de $x = -\infty$ et $x = +\infty$ et se dirigeant vers la zone d'action du potentiel (particules incidentes) ; par contre, $\tilde{A}$ et A' sont les coefficients correspondant aux ondes “sortantes”, associées aux particules qui s'éloignent du potentiel (particules transmises ou réfléchies). Il est intéressant d'introduire la matrice S qui permet de calculer l'amplitude des ondes sortantes en fonction de celle des ondes entrantes :

$$\begin{pmatrix} \tilde{A} \\ A' \end{pmatrix} = S(k) \begin{pmatrix} A \\ \tilde{A}' \end{pmatrix} \tag{22}$$

$S(k)$ s'exprime sans difficulté en fonction des éléments de la matrice $M(k)$. En effet, les égalités :

$$\tilde{A} = F(k)\,A + G^*(k)\,A' \tag{23a}$$

$$\tilde{A}' = G(k)\,A + F^*(k)\,A' \tag{23b}$$

entraînent que :

$$A' = \frac{1}{F^*(k)}\left[\tilde{A}' - G(k)\,A\right] \tag{24}$$

En reportant cette égalité dans (23a), on obtient :

$$\tilde{A} = \frac{1}{F^*(k)}\left[\Big(F(k)F^*(k) - G(k)G^*(k)\Big)A + G^*(k)\tilde{A}'\right] \tag{25}$$

Compte tenu de (21), la matrice $S(k)$ s'écrit donc :

$$S(k) = \frac{1}{F^*(k)} \begin{pmatrix} 1 & G^*(k) \\ -G(k) & 1 \end{pmatrix} \tag{26}$$

On vérifie facilement, en utilisant une seconde fois (21), que :

$$S(k)\,S^\dagger(k) = S^\dagger(k)\,S(k) = 1 \tag{27}$$

$S(k)$ est donc unitaire. Cette matrice joue un rôle important en théorie, des collisions ; on aurait pu démontrer son unitarité à partir de celle de l'opérateur d'évolution (*cf.* Complément F_{III}, qui exprime simplement la conservation au cours du temps de la probabilité totale de trouver la particule n'importe où sur l'axe Ox (norme de la fonction d'onde).

2. Coefficients de transmission et de réflexion

Pour calculer les coefficients de réflexion et de transmission pour une particule rencontrant le potentiel $V(x)$, il faut en principe, comme dans le Complément J_I, construire un paquet d'ondes avec les fonctions propres de H que nous venons d'étudier. Considérons par exemple une particule incidente d'énergie E_i, provenant de la gauche ; le paquet d'ondes correspondant est obtenu en superposant des fonctions $\varphi_k(x)$, auxquelles on impose $\tilde{A}' = 0$, avec des coefficients donnés par une fonction $g(k)$ qui présente un pic marqué au voisinage de $k = k_i = \sqrt{2mE_i/\hbar^2}$. Nous n'allons pas reprendre ici le détail des calculs, qui sont en tous points analogues à ceux du Complément J_I et montrent que les coefficients de réflexion et de transmission sont respectivement égaux à $|A'(k_i)/A(k_i)|^2$ et $|\tilde{A}(k_i)/A(k_i)|^2$.

Comme $\tilde{A}' = 0$, les égalités (22) et (26) donnent :

$$\begin{aligned}\tilde{A}(k) &= \frac{1}{F^*(k)}\,A(k)\\ A'(k) &= -\frac{G(k)}{F^*(k)}\,A(k)\end{aligned} \tag{28}$$

Les coefficients de réflexion et de transmission valent donc

$$R_1(k_i) = \left|\frac{A'(k_i)}{A(k_i)}\right|^2 = \left|\frac{G(k_i)}{F(k_i)}\right|^2 \tag{29a}$$

$$T_1(k_i) = \left|\frac{\tilde{A}(k_i)}{A(k_i)}\right|^2 = \frac{1}{|F(k_i)|^2} \tag{29b}$$

[on vérifie aisément que la condition (21) assure que $R_1(k_i) + T_1(k_i) = 1$].

Si maintenant la particule provient de la droite, il faut prendre $A = 0$, ce qui donne :

$$\begin{aligned}\tilde{A}(k) &= \frac{G^*(k)}{F^*(k)}\tilde{A}'(k)\\ A'(k) &= \frac{1}{F^*(k)}\,\tilde{A}'(k)\end{aligned} \tag{30}$$

Les coefficients de transmission et de réflexion valent cette fois :

$$T_2(k) = \left|\frac{A'(k)}{\tilde{A}'(k)}\right|^2 = \frac{1}{|F(k)|^2} \tag{31a}$$

et :

$$R_2(k) = \left|\frac{\tilde{A}(k)}{\tilde{A}'(k)}\right|^2 = \left|\frac{G(k)}{F(k)}\right|^2 \tag{31b}$$

La comparaison de (29) et (31) montre que $T_1(k) = T_2(k)$ et que $R_1(k) = R_2(k)$: pour une énergie donnée, la transparence d'une barrière (symétrique ou non) est donc toujours la même pour des particules venant de la droite ou de la gauche. D'autre part, on a d'après (21) :

$$|F(k)| \geq 1 \tag{32}$$

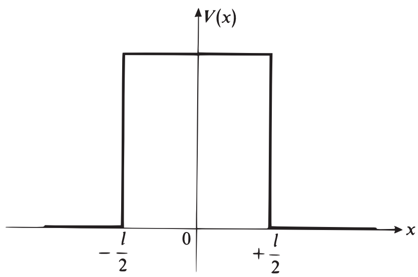


FIGURE *2 – Barrière de potentiel carrée.*

Lorsque l'égalité est réalisée, le coefficient de réflexion est nul, celui de transmission égal à 1 (résonance). Par contre, la situation inverse n'est pas possible : comme (21) impose que $|F(k)| > |G(k)|$, on ne peut jamais avoir $T = 0$ et $R = 1$ [sauf cas limite où $|F(k)|$ et $|G(k)|$ tendent simultanément vers l'infini]. En fait, on montre qu'une telle éventualité ne peut se produire que pour $k = 0$. Pour le voir, divisons la fonction $v_k(x)$ définie en (3) par $F(k)$. Si $F(k)$ tendait vers l'infini, la fonction serait identiquement nulle à gauche, donc par prolongement nécessairement aussi à droite. Or ceci est impossible sauf si $k = 0$ et $F = -G$.

3. Exemple

Reprenons les potentiels carrés étudiés au § 2-b du Complément H_I : dans la région $-\dfrac{l}{2} < x < \dfrac{l}{2}$, $V(x)$ est égal[3] à une constante V_0 (voir Fig. 2, où l'on a pris V_0 positif).

Supposons tout d'abord que E soit inférieur à V_0, et posons :

$$\rho = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \tag{33}$$

Un calcul élémentaire analogue à ceux du Complément H_I donne :

$$M(k) = \begin{pmatrix} \left[\operatorname{Ch}\rho l + i\dfrac{k^2-\rho^2}{2k\rho}\operatorname{Sh}\rho l\right]\mathrm{e}^{-ikl} & -i\dfrac{k_0^2}{2k\rho}\operatorname{Sh}\rho l \\ i\dfrac{k_0^2}{2k\rho}\operatorname{Sh}\rho l & \left[\operatorname{Ch}\rho l - i\dfrac{k^2-\rho^2}{2k\rho}\operatorname{Sh}\rho l\right]\mathrm{e}^{ikl} \end{pmatrix} \tag{34}$$

avec :

$$k_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \tag{35}$$

(V_0 est ici nécessairement positif, puisque nous avons supposé $E < V_0$).

Si maintenant nous supposons que $E > V_0$, nous posons :

$$k' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)} \tag{36}$$

3. En fait, nous prenons ici une barrière déplacée par rapport à celle du Complément H_I, puisque nous la supposons située entre $x = -l/2$ et $x = +l/2$, au lieu de $x = 0$ et $x = l$.

et :

$$k_0 = \sqrt{\varepsilon \frac{2mV_0}{\hbar^2}} \tag{37}$$

(où $\varepsilon = +1$ si $V_0 > 0$, -1 si $V_0 < 0$). On obtient alors :

$$M(k) = \begin{pmatrix} \left[\cos k'l + i\dfrac{k^2 + k'^2}{2kk'} \sin k'l\right] \mathrm{e}^{-ikl} & -i\varepsilon\dfrac{k_0^2}{2kk'} \sin k'l \\ i\varepsilon\dfrac{k_0^2}{2kk'} \sin k'l & \left[\cos k'l - i\dfrac{k^2 - k'^2}{2kk'} \sin k'l\right] \mathrm{e}^{ikl} \end{pmatrix} \tag{38}$$

Il est aisé de vérifier sur les matrices $M(k)$ écrites en (34) et (38) les relations (16), (17) et (21).

Références et conseils de lecture :

Merzbacher (1.16), Chap. 6, §§ 5, 6 et 8 ; voir aussi les références du Complément M_{III}.

Complément O_{III}

Propriétés quantiques d'une particule dans une structure périodique à une dimension

Nous allons étudier dans ce complément les propriétés quantiques d'une particule placée dans un potentiel $V(x)$ de structure périodique. Les fonctions $V(x)$ que nous allons considérer ne seront pas nécessairement périodiques au sens strict du terme ; il suffira qu'elles aient l'allure d'une fonction périodique dans une région finie de l'axe des x (Fig. 1), c'est-à-dire qu'elles soient la juxtaposition d'un même motif se répétant N fois à intervalles réguliers [ce n'est qu'à la limite où N est infini que $V(x)$ est réellement périodique].

De telles structures périodiques se rencontrent par exemple dans l'étude d'une molécule linéaire, formée de N atomes (ou groupes d'atomes) identiques et régulièrement espacés. On les rencontre également en physique du solide, lorsqu'on prend un modèle à une dimension pour comprendre l'allure des niveaux d'énergie d'un électron dans un cristal. Si N est très grand (cas d'une macromolécule linéaire, ou d'un cristal macroscopique), le potentiel $V(x)$ est donné, dans une région étendue de l'espace, par une fonction périodique, et l'on s'attend à ce que les propriétés de la particule soient pratiquement les mêmes que si $V(x)$ était réellement périodique. Cependant, d'un point de vue physique, la limite N infini n'est jamais réalisée, et nous allons nous intéresser au cas où N est quelconque.

Pour étudier l'effet du potentiel $V(x)$ sur une fonction propre $\varphi(x)$ de l'hamiltonien H, de valeur propre E, nous allons introduire une matrice 2×2, la matrice d'itération Q, qui dépend de E. Nous montrerons que $\varphi(x)$ se comporte de façon totalement différente suivant que les valeurs propres de la matrice d'itération sont

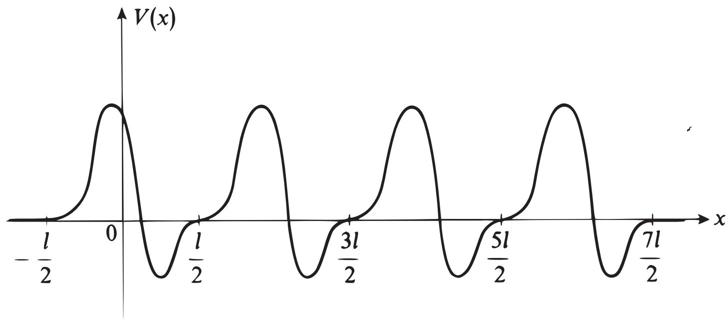


FIGURE *1 – Potentiel $V(x)$ de structure périodique obtenu en juxtaposant N fois un même motif (on a représenté le cas où $N = 4$).*

réelles ou imaginaires. Comme ces valeurs propres dépendent de l'énergie E choisie, nous serons amenés à distinguer les domaines d'énergie qui correspondent à des valeurs propres réelles de ceux qui conduisent à des valeurs propres imaginaires ; c'est ainsi qu'apparaîtront les notions de *bandes d'énergie permises ou interdites.*

Remarques:

(*i*) Par commodité, nous parlerons de "barrière de potentiel" pour désigner le motif qui, en se répétant N fois, donne le potentiel $V(x)$ (Fig. 1). Cependant, ce motif peut aussi bien être un "puits de potentiel", ou avoir une forme quelconque.

(*ii*) Contrairement à la convention que nous avons prise jusqu'ici, il est d'usage, en physique du solide, de réserver la lettre k pour désigner un paramètre qui intervient dans l'expression des fonctions d'onde stationnaires et qui n'est pas simplement proportionnel à la racine carrée de l'énergie. Pour nous conformer à cet usage, nous allons changer légèrement les conventions du Complément N_{III} ; nous remplacerons k par α en posant :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{1}$$

et nous n'introduirons que plus loin la lettre k (nous verrons que k est directement relié aux valeurs propres de la matrice Q, quand elles sont complexes).

1. Traversée successive de plusieurs barrières de potentiel identiques

Considérons un potentiel $V(x)$ obtenu en juxtaposant N barrières comme sur la Figure 1 : la première barrière est centrée en $x = 0$, la seconde en $x = l$, la troisième en $x = 2l$, ..., la dernière en $x = (N-1)l$. Nous nous proposons ici

d'étudier le comportement, lors de la traversée de l'ensemble de ces barrières, d'une fonction propre $\varphi_\alpha(x)$, solution de l'équation aux valeurs propres de H :

$$\left\{\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\right\}\varphi_\alpha(x) = 0 \tag{2}$$

où E et α sont reliés par (1).

1-a. Notations

A gauche des N barrières, c'est-à-dire pour $x \leq -\dfrac{l}{2}$, $V(x)$ est nul, et la solution générale de l'équation (2) est :

$$\text{si} \quad x \leq -\frac{l}{2} \ : \ \varphi_\alpha(x) = A_0\,\mathrm{e}^{i\alpha x} + A'_0\,\mathrm{e}^{-i\alpha x} \tag{3a}$$

Considérons, comme dans le § 1-a du Complément $\mathrm{N_{III}}$, les deux fonctions $v_k(x)$et $v'_k(x)$, qui deviennent ici $v_\alpha(x)$ et $v'_\alpha(x)$. Dans la région de la première barrière, centrée en $x = 0$, la solution générale de (2) s'écrit :

$$\text{si} \quad -\frac{l}{2} \leq x \leq \frac{l}{2} \ : \ \varphi_\alpha(x) = A_1\,v_\alpha(x) + A'_1\,v'_\alpha(x) \tag{3b}$$

De même, on obtient dans la région de la deuxième barrière, centrée en $x = l$:

$$\text{si} \quad \frac{l}{2} \leq x \leq \frac{3l}{2} \ : \ \varphi_\alpha(x) = A_2\,v_\alpha(x - l) + A'_2\,v'_\alpha(x - l) \tag{3c}$$

et, de manière plus générale, dans la région de la n-ième barrière, qui est centrée en $x = (n-1)l$:

$$\begin{aligned}&\text{si} \quad (n-1)l - \frac{l}{2} \leq x \leq (n-1)l + \frac{l}{2} \ : \\ &\qquad \varphi_\alpha(x) = A_n\,v_\alpha\,[x - (n-1)l] + A'_n\,v'_\alpha\,[x - (n-1)l]\end{aligned} \tag{3d}$$

Enfin, à droite des N barrières, c'est-à-dire pour $x \geq (N-1)l + \dfrac{l}{2}$, $V(x)$ est de nouveau nul, et l'on a :

$$\text{si} \quad x \geq (N-1)l + \frac{l}{2} \ : \ \varphi_\alpha(x) = C_0\,\mathrm{e}^{i\alpha[x-(N-1)l]} + C'_0\,\mathrm{e}^{-i\alpha[x-(N-1)l]} \tag{3e}$$

Il nous faut maintenant raccorder ces diverses expressions de la fonction d'onde $\varphi_\alpha(x)$ en $x = -\dfrac{l}{2}, +\dfrac{l}{2}, ..., (N-1)l + \dfrac{l}{2}$. C'est ce que nous faisons au paragraphe suivant.

1-b. Conditions de raccordement

Les fonctions v_α et v'_α dépendent de la forme du potentiel choisi. Nous allons cependant montrer qu'il est facile de calculer leur valeur, ainsi que celle de leur dérivée, aux deux extrémités de chaque barrière, en utilisant les résultats du Complément $\mathrm{N_{III}}$.

Imaginons pour cela que toutes les barrières soient supprimées, sauf l'une d'entre elles, par exemple la $n$ème, centrée en $x = (n-1)l$. La solution (3d), toujours valable à l'intérieur de cette barrière, devrait alors être prolongée à gauche et à droite par des superpositions d'ondes planes ; ces dernières sont obtenues si l'on remplace dans les formules (6a) et (6b) de N_{III} l'abcisse x par $x-(n-1)l$, k par α, et si l'on ajoute un indice n à A, A', $\tilde{A}$, $\tilde{A}'$. On aurait ainsi, si la $n$ème barrière était isolée :

pour $x \leq (n-1)l - \dfrac{l}{2}$:

$$A_n\, \mathrm{e}^{i\alpha[x-(n-1)l]} + A'_n\, \mathrm{e}^{-i\alpha[x-(n-1)l]} \tag{4}$$

pour $x \geq (n-1)l + \dfrac{l}{2}$:

$$\tilde{A}_n\, \mathrm{e}^{i\alpha[x-(n-1)l]} + \tilde{A}'_n\, \mathrm{e}^{-i\alpha[x-(n-1)l]} \tag{5}$$

avec :

$$\begin{pmatrix} \tilde{A}_n \\ \tilde{A}'_n \end{pmatrix} = M(\alpha) \begin{pmatrix} A_n \\ A'_n \end{pmatrix} \tag{6}$$

où, compte tenu du changement de notations, $M(\alpha)$ est la matrice $M(k)$ introduite dans le Complément N_{III}. Par conséquent, à l'extrémité gauche de la $n$ème barrière, la fonction $\varphi_\alpha(x)$ définie en (3d) a même valeur et même dérivée que la superposition d'ondes planes (4) ; de même, à l'extrémité droite de cette barrière, elle a même valeur et même dérivée que (5). Ces résultats nous permettent d'écrire simplement les conditions de raccordement dans la structure périodique.

Ainsi, à l'extrémité gauche de la première barrière (c'est-à-dire en $x = -l/2$), il suffit d'écrire que (3a) a même valeur et même dérivée que $A_1\, \mathrm{e}^{i\alpha x} + A'_1\, \mathrm{e}^{-i\alpha x}$, ce qui donne immédiatement :

$$\begin{cases} A_0 = A_1 \\ A'_0 = A'_1 \end{cases} \tag{7}$$

(résultat qui était évident à partir de N_{III}).

A l'extrémité droite de la première barrière, qui coïncide avec l'extrémité gauche de la deuxième, il faut écrire que $\tilde{A}_1\, \mathrm{e}^{i\alpha x} + \tilde{A}'_1\, \mathrm{e}^{-i\alpha x}$ et $A_2\, \mathrm{e}^{i\alpha(x-l)} + A'_2\, \mathrm{e}^{-i\alpha(x-l)}$ ont même valeur et même dérivée, ce qui donne :

$$\begin{cases} A_2 = \tilde{A}_1\, \mathrm{e}^{i\alpha l} \\ A'_2 = \tilde{A}'_1\, \mathrm{e}^{-i\alpha l} \end{cases} \tag{8}$$

De même, à la jonction des $n$ème et $(n+1)$ème barrières $\left(x = nl - \dfrac{l}{2}\right)$, on obtient, en égalant les valeurs et les dérivées de (5) et de l'expression obtenue en remplaçant

dans (4) n par $n+1$:

$$\begin{cases} A_{n+1} = \tilde{A}_n \, \mathrm{e}^{i\alpha l} \\ \\ A'_{n+1} = \tilde{A}'_n \, \mathrm{e}^{-i\alpha l} \end{cases} \tag{9}$$

Enfin, à l'extrémité droite de la dernière barrière $\left(x = (N-1)l + \dfrac{l}{2}\right)$, il faut écrire que (3e) a même valeur et même dérivée que l'expression obtenue en remplaçant dans (5) n par N, ce qui donne :

$$\begin{cases} C_0 = \tilde{A}_N \\ \\ C'_0 = \tilde{A}'_N \end{cases} \tag{10}$$

1-c. Matrice d'itération $Q(\alpha)$

Introduisons la matrice $D(\alpha)$ définie par :

$$D(\alpha) = \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{i\alpha l} & 0 \\ \\ 0 & \mathrm{e}^{-i\alpha l} \end{pmatrix} \tag{11}$$

Elle permet d'écrire la condition de raccordement (9) sous la forme :

$$\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ A'_{n+1} \end{pmatrix} = D(\alpha) \begin{pmatrix} \tilde{A}_n \\ \tilde{A}'_n \end{pmatrix} \tag{12}$$

c'est-à-dire encore, compte tenu de (6) :

$$\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ A'_{n+1} \end{pmatrix} = D(\alpha) M(\alpha) \begin{pmatrix} A_n \\ A'_n \end{pmatrix} \tag{13}$$

En itérant cette égalité et en utilisant (7), on obtient alors :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ A_{n+1} \end{pmatrix} &= [D(\alpha)M(\alpha)]^n \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{pmatrix} \\ &= [D(\alpha)M(\alpha)]^n \begin{pmatrix} A_0 \\ A'_0 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{14}$$

Enfin, on peut transformer la condition de raccordement (10) grâce à (6) et à (14) :

$$\begin{pmatrix} C_0 \\ C'_0 \end{pmatrix} = M(\alpha) \begin{pmatrix} A_N \\ A'_N \end{pmatrix} = M(\alpha) \left[D(\alpha)M(\alpha)\right]^{N-1} \begin{pmatrix} A_0 \\ A'_0 \end{pmatrix} \tag{15}$$

c'est-à-dire encore :

$$\begin{pmatrix} C_0 \\ C'_0 \end{pmatrix} = \underbrace{M(\alpha)D(\alpha)M(\alpha)D(\alpha) \ldots \; D(\alpha)M(\alpha)}_{N \;\; \text{matrices} \;\; M(\alpha)} \begin{pmatrix} A_0 \\ A'_0 \end{pmatrix} \tag{16}$$

Dans cette formule, qui permet de passer de $\begin{pmatrix} A_0 \\ A'_0 \end{pmatrix}$ à $\begin{pmatrix} C_0 \\ C'_0 \end{pmatrix}$, une matrice $M(\alpha)$ est associée à chaque barrière, une matrice $D(\alpha)$ à chaque intervalle entre deux barrières successives.

Les égalités (13) et (14) montrent le rôle important joué par la matrice :

$$Q(\alpha) = D(\alpha)M(\alpha) \tag{17}$$

qui intervient à la puissance n lorsqu'on veut passer de $\begin{pmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{pmatrix}$ à $\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ A'_{n+1} \end{pmatrix}$, c'est-à-dire lorsqu'on effectue une translation d'amplitude nl le long de la structure périodique. Nous appellerons pour cette raison $Q(\alpha)$ “matrice d'itération”. En utilisant la formule (18) du Complément N_{III} et l'expression (11) de $D(\alpha)$, on obtient :

$$Q(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{i\alpha l}F(\alpha) & e^{i\alpha l}G^*(\alpha) \\ e^{-i\alpha l}G(\alpha) & e^{-i\alpha l}F^*(\alpha) \end{pmatrix} \tag{18}$$

Le calcul de $[Q(\alpha)]^n$ sera facilité si l'on change de base pour mettre $Q(\alpha)$ sous forme diagonale ; c'est pourquoi nous allons étudier les valeurs propres de $Q(\alpha)$.

1-d. Valeurs propres de $Q(\alpha)$

Soit λ une valeur propre de $Q(\alpha)$. L'équation caractéristique de la matrice (18) s'écrit :

$$\left[e^{i\alpha l}F(\alpha) - \lambda\right]\left[e^{-i\alpha l}F^*(\alpha) - \lambda\right] - |G(\alpha)|^2 = 0 \tag{19}$$

c'est-à-dire, compte tenu de la relation (21) du Complément N_{III} :

$$\lambda^2 - 2\lambda X(\alpha) + 1 = 0 \tag{20}$$

où $X(\alpha)$ est la partie réelle du nombre complexe $e^{i\alpha l}F(\alpha)$:

$$X(\alpha) = \text{Re}\left[e^{i\alpha l}F(\alpha)\right] = \frac{1}{2}\text{Tr}\, Q(\alpha) \tag{21}$$

Rappelons [*cf.* Complément N_{III}, égalité (21)] que $F(\alpha)$ a un module supérieur à 1 ; il en est donc de même pour $e^{i\alpha l}F(\alpha)$.

Le discriminant de l'équation du second degré (20) est :

$$\Delta' = [X(\alpha)]^2 - 1 \tag{22}$$

Deux cas peuvent alors se présenter :

(i) Si l'énergie E est telle que :

$$|X(\alpha)| \leq 1 \tag{23}$$

(par exemple si, sur la Figure 2, α est compris entre α_0 et α_1), on peut poser :

$$X(\alpha) = \cos[k(\alpha)l] \tag{24}$$

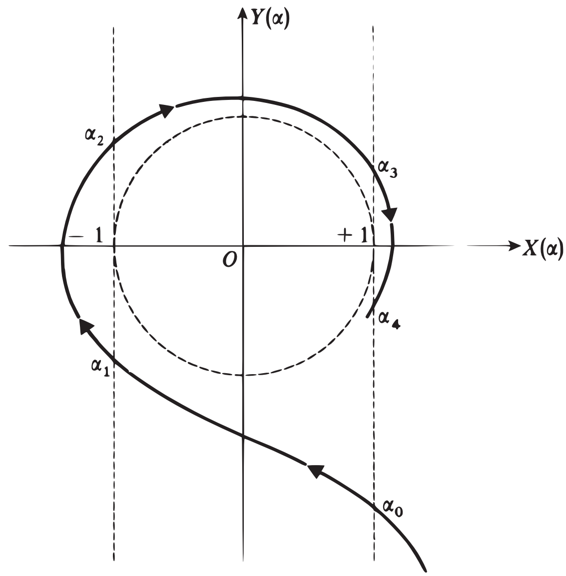


FIGURE 2 – *Variations en fonction de α du nombre complexe* $e^{i\alpha l}F(\alpha) = X(\alpha) + iY(\alpha)$. *Comme* $|F(\alpha)| > 1$, *la courbe obtenue dans le plan complexe est extérieure au cercle de centre O et de rayon unité. La discussion qui suit montre que si* $|X(\alpha)|$ *est inférieur à 1, c'est-à-dire si la valeur de* α *choisie donne un point de la courbe compris entre les deux droites verticales en traits tiretés de la figure, l'énergie correspondante tombe dans une "bande permise"; dans le cas contraire, elle tombe dans une "bande interdite".*

avec :

$$0 \leq k(\alpha) \leq \frac{\pi}{l} \tag{25}$$

Un calcul sans difficultés montre alors que les valeurs propres de $Q(\alpha)$ sont données par :

$$\lambda = e^{\pm ik(\alpha)l} \tag{26}$$

Ce sont donc deux valeurs propres complexes conjuguées et de module 1.

(ii) Si, au contraire, l'énergie E donne une valeur de α telle que :

$$|X(\alpha)| > 1 \tag{27}$$

(par exemple si, sur la Figure 2, α est compris entre α_1 et α_2), on pose :

$$X(\alpha) = \varepsilon\,\mathrm{Ch}[\rho(\alpha)l] \tag{28}$$

avec :

$$\rho(\alpha) \geq 0 \tag{29}$$

et $\varepsilon = +1$ si $X(\alpha)$ est positif, $\varepsilon = -1$ si $X(\alpha)$ est négatif. Il vient alors :

$$\lambda = \varepsilon\, \mathrm{e}^{\pm\rho(\alpha)l} \tag{30}$$

Les valeurs propres de $Q(\alpha)$ sont dans ce cas toutes deux réelles, et inverses l'une de l'autre.

2. Discussion physique : notion de bande d'énergie permise ou interdite

2-a. Comportement de la fonction d'onde $\varphi_\alpha(x)$

Pour appliquer (14), on commence par calculer les deux matrices colonnes $\Lambda_1(\alpha)$ et $\Lambda_2(\alpha)$ associées aux vecteurs propres de $Q(\alpha)$, et correspondant respectivement aux valeurs propres λ_1 et λ_2 ; on décompose ensuite la matrice $\binom{A_1}{A_1'}$ sous la forme :

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_1' \end{pmatrix} = c_1(\alpha)\Lambda_1(\alpha) + c_2(\alpha)\Lambda_2(\alpha) \tag{31}$$

ce qui permet d'obtenir immédiatement :

$$\begin{pmatrix} A_n \\ A_n' \end{pmatrix} = \lambda_1^{n-1} c_1(\alpha)\Lambda_1(\alpha) + \lambda_2^{n-1} c_2(\alpha)\Lambda_2(\alpha) \tag{32}$$

Il est clair sur cette expression que le comportement de la fonction d'onde est très différent suivant que, dans le domaine d'énergie où l'on se trouve, $|X(\alpha)|$ est inférieur ou supérieur à 1. En effet, dans le premier cas, la formule (26) montre que l'effet du passage des barrières successives se traduit dans (32) par un déphasage des composantes de la matrice colonne $\binom{A_n}{A_n'}$ sur $\Lambda_1(\alpha)$ et $\Lambda_2(\alpha)$; le comportement de $\varphi_\alpha(x)$ rappelle alors celui d'une superposition d'exponentielles imaginaires. Par contre, si l'énergie est telle que $|X(\alpha)| > 1$, la formule (30) indique que seule l'une des deux valeurs propres (par exemple λ_1) est supérieure à 1 en module ; pour n suffisamment grand, on a par suite :

$$\begin{pmatrix} A_n \\ A_n' \end{pmatrix} \simeq \varepsilon^{n-1}\, \mathrm{e}^{(n-1)\rho(\alpha)l}\, c_1(\alpha)\Lambda_1(\alpha) \tag{33}$$

A_n et A_n' croissent donc exponentiellement avec n [sauf dans le cas particulier où $c_1(\alpha) = 0$] ; la fonction d'onde $\varphi_\alpha(x)$ devient alors de plus en plus grande en module au fur et à mesure qu'elle franchit les barrières de potentiel successives, et son comportement rappelle celui d'une superposition d'exponentielles réelles.

2-b. Réflexion de Bragg ; énergies possibles d'une particule dans un potentiel périodique

Suivant que $\varphi_\alpha(x)$ se comporte comme des exponentielles réelles ou imaginaires, on conçoit que les phénomènes puissent être très différents.

Evaluons par exemple le coefficient de transmission $T_N(\alpha)$ de l'ensemble des N barrières identiques. Pour ces N barrières, l'égalité (15) montre que la matrice $M(\alpha)[Q(\alpha)]^{N-1}$ joue un rôle analogue à $M(\alpha)$ pour une barrière unique. Or, d'après la relation (29b) du Complément N_{III}, le coefficient de transmission $T(\alpha)$ s'exprime

en fonction de l'élément de cette matrice placé sur la première ligne et la première colonne [l'inverse de $T_N(\alpha)$ est égal au carré du module de cet élément]. Que se passe-t-il alors si l'énergie E de la particule est choisie de façon que les valeurs propres de $Q(\alpha)$ soient réelles, c'est-à-dire données par (30) ? Dès que N est suffisamment grand, la valeur propre $\lambda_1 = \varepsilon\, \mathrm{e}^{\rho(\alpha)l}$ devient dominante, et la matrice $[Q(\alpha)]^{N-1}$ croît exponentiellement avec N [c'est d'ailleurs ce qu'exprime l'égalité (33)] ; par suite, le coefficient de transmission décroît exponentiellement :

$$T_N(\alpha) \propto \mathrm{e}^{-2N\rho(\alpha)l} \tag{34}$$

Dans ce cas, pour les valeurs élevées de N, l'ensemble des N barrières de potentiel réfléchit la particule pratiquement à coup sûr. Ceci s'explique par le fait que les ondes diffusées par les différentes barrières de potentiel interfèrent de manière totalement destructive pour l'onde transmise, et de façon constructive pour l'onde réfléchie ; ce phénomène est donc à rapprocher de la *réflexion de Bragg*. Remarquons d'ailleurs que cette interférence destructive pour l'onde transmise peut se produire même si l'énergie E est supérieure à la hauteur de la barrière (cas où, en mécanique classique, la particule est transmise).

On peut toutefois noter que, si le coefficient de transmission d'une barrière isolée est peu différent de 1, on a $|F(\alpha)| \simeq 1$ [par exemple, sur la Figure 2, $|F(\alpha)| \longrightarrow 1$ si α, c'est-à-dire l'énergie, tend vers l'infini], de sorte que le point représentant le nombre complexe $\mathrm{e}^{i\alpha l}F(\alpha)$ est très proche du cercle de centre O et de rayon unité ; la Figure 2 permet alors de voir que les régions de l'axe des énergies où $|X(\alpha)| > 1$, c'est-à-dire les régions où se produit la réflexion totale, sont très étroites et apparaissent pratiquement comme des valeurs isolées de l'énergie. Physiquement, ceci s'explique par le fait que, si l'énergie E de la particule incidente est grande devant l'amplitude des variations du potentiel $V(x)$, son impulsion est bien définie, de même que la longueur d'onde associée ; la condition de Bragg $l = n\dfrac{\lambda}{2}$ (où n est un entier) donne alors des valeurs bien déterminées de l'énergie.

Si, au contraire, l'énergie E de la particule tombe dans un domaine où les valeurs propres sont de module 1 comme en (26), les éléments de la matrice $[Q(\alpha)]^{N-1}$ ne tendent plus vers l'infini avec N ; dans ces conditions, le coefficient de transmission $T_N(\alpha)$ ne tend pas vers zéro si l'on augmente le nombre des barrières. Cette fois encore, il s'agit d'un phénomène purement quantique, lié au caractère ondulatoire de la fonction d'onde, qui lui permet maintenant de se propager dans la structure périodique régulière du potentiel sans être atténuée exponentiellement ; remarquons notamment que le coefficient de transmission $T_N(\alpha)$ est très différent du produit des coefficients de transmission individuels de chacune des barrières (ce produit tend vers zéro si $N \longrightarrow \infty$, puisque tous les facteurs sont inférieurs à 1).

Un autre problème intéressant, que l'on rencontre notamment en physique du solide, est celui de la quantification des niveaux d'énergie pour une particule placée dans une série de puits de potentiel identiques et régulièrement disposés, c'est-à-dire soumise à l'action d'un potentiel $V(x)$ présentant une structure périodique. Ce problème sera étudié en détail dans le § 3 suivant ; cependant, nous pouvons déjà deviner l'allure du spectre des énergies possibles. Supposons en effet que l'énergie de la particule soit telle que $|X(\alpha)| > 1$; l'équation (33) montre alors que les coefficients A_n et A'_n deviennent infinis lorsque $n \longrightarrow \infty$. On conçoit qu'il faille rejeter cette possibilité, dans laquelle la fonction d'onde ne reste pas bornée ; les

énergies correspondantes sont donc interdites, d'où le nom de *bandes interdites* donné aux domaines d'énergie pour lesquels $|X(\alpha)| > 1$. Au contraire, si l'énergie de la particule est telle que $|X(\alpha)| < 1$, A_n et A'_n restent bornés lorsque $n \longrightarrow \infty$; on appelle *bandes permises* les régions correspondantes de l'axe des énergies. Pour finir, le spectre d'énergies est constitué d'intervalles finis où toutes les énergies conviennent (les bandes permises), séparés par des régions dont toutes les énergies sont interdites.

3. Quantification des niveaux d'énergie dans un potentiel de structure périodique ; effet des conditions aux limites

Considérons une particule de masse m placée dans le potentiel $V(x)$ représenté sur la Figure 3 : dans la région $-\frac{l}{2} \leq x \leq Nl + \frac{l}{2}$, $V(x)$ a l'allure d'une fonction périodique, constituée d'une chaîne de $N+1$ barrières successives de hauteur V_0, centrées en $x = 0$, l, $2l$, ..., Nl ; hors de cette région, $V(x)$ subit des variations quelconques sur des distances comparables à l, puis devient égal à une valeur V_e constante et positive. Dans la suite, la région $[0, Nl]$ sera appelée "intérieur de la chaîne", et les régions limites $x \simeq -\frac{l}{2}$ et $x \simeq Nl + \frac{l}{2}$ "extrémités (ou bords) de la chaîne".

Physiquement, une telle fonction $V(x)$ peut représenter le potentiel vu par un électron dans une molécule linéaire, ou encore (si l'on prend un modèle à une dimension) dans un cristal. Les puits de potentiel situés en $x = \frac{l}{2}, \frac{3l}{2}$, ... correspondent alors à l'attraction exercée sur l'électron par les divers ions ; loin du cristal (ou de la molécule), l'électron ne subit plus aucune attraction et c'est pourquoi $V(x)$ devient rapidement constant dès qu'on sort de la région $-\frac{l}{2} \leq x \leq Nl + \frac{l}{2}$.

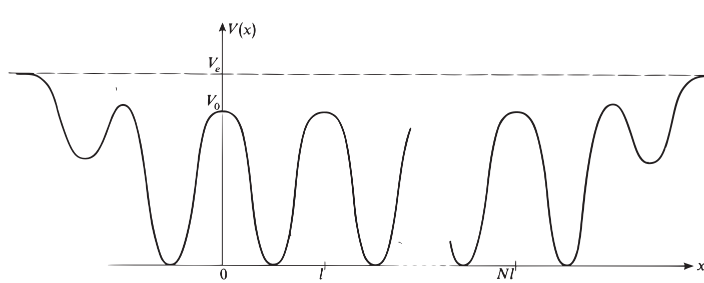


FIGURE *3 – Variations en fonction de x du potentiel vu par un électron dans un "cristal à une dimension" et sur ses bords. A l'intérieur du cristal, le potentiel a une structure périodique ; $V(x)$ est maximal entre les ions (barrières en $x = 0$, l, $2l$, ...), minimal aux positions des ions (puits en $x = l/2$, $3l/2$, ...). Sur les bords du cristal, $V(x)$ varie de manière plus ou moins compliquée sur une distance comparable à l, puis tend rapidement vers une valeur constante V_e.*

A un changement de l'origine des énergies près, le potentiel $V(x)$ que nous prenons entre parfaitement dans le cadre du Complément M_{III} : nous savons donc déjà que les

états liés de la particule donnent un spectre discret d'énergies toutes inférieures à V_e. Cependant, le potentiel $V(x)$ choisi ici présente de plus la particularité remarquable d'avoir une structure périodique du type de celles considérées au § 1 ci-dessus ; en nous appuyant sur les résultats de ce paragraphe, nous allons montrer que les conclusions du Complément M_{III} prennent dans ce cas une forme particulière. Par exemple, nous avons insisté dans le Complément M_{III}, sur le fait que ce sont les conditions aux limites [$\varphi(x) \longrightarrow 0$ si $x \longrightarrow \pm\infty$] qui introduisent la quantification des niveaux d'énergie. On pourrait alors penser que les conditions aux limites du problème que nous étudions ici, c'est-à-dire les variations du potentiel aux extrémités de la chaîne, jouent un rôle critique pour déterminer les énergies possibles. En réalité, il n'en est rien : nous allons constater que ces énergies ne dépendent pratiquement que des valeurs de $V(x)$ dans la région où ce potentiel est périodique, et non des effets de bords (à condition bien sûr que le nombre de puits de potentiel soit suffisamment élevé). Nous vérifierons de plus le résultat obtenu intuitivement au § 2-b précédent, en montrant que la plupart des énergies possibles se regroupent dans des bandes d'énergie permises ; seuls quelques états stationnaires, localisés près des bords, dépendent de façon critique des variations de $V(x)$ dans cette région, et peuvent avoir une énergie tombant dans une bande interdite.

Nous allons donc procéder essentiellement comme dans le Complément M_{III}, et examiner tout d'abord de façon précise les conditions imposées à la fonction d'onde $\varphi_\alpha(x)$ d'un état stationnaire.

3-a. Conditions imposées à la fonction d'onde

Dans la région où $V(x)$ est périodique, la relation (3d) donne la forme de la fonction d'onde $\varphi_\alpha(x)$, les coefficients A_n et A'_n étant déterminés à partir de (32). Pour écrire cette dernière égalité de manière plus explicite, posons :

$$c_1(\alpha)\Lambda_1(\alpha) = \begin{pmatrix} f_1(\alpha) \\ f'_1(\alpha) \end{pmatrix}$$
$$c_2(\alpha)\Lambda_2(\alpha) = \begin{pmatrix} f_2(\alpha) \\ f'_2(\alpha) \end{pmatrix} \tag{35}$$

Nous obtenons alors :

$$A_n = f_1(\alpha)\,\lambda_1^{n-1} + f_2(\alpha)\,\lambda_2^{n-1}$$
$$A'_n = f'_1(\alpha)\,\lambda_1^{n-1} + f'_2(\alpha)\,\lambda_2^{n-1} \tag{36}$$

Examinons maintenant les conditions aux limites auxquelles est soumise la fonction d'onde $\varphi_\alpha(x)$. Tout d'abord, loin de la chaîne à gauche, $V(x)$ est égal à V_e et $\varphi_\alpha(x)$ s'écrit sous la forme :

$$\varphi_\alpha(x) = B\,\mathrm{e}^{\mu(\alpha)x} \tag{37a}$$

avec :

$$\mu(\alpha) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_e - E)} \tag{37b}$$

(nous éliminons la solution en $\mathrm{e}^{-\mu(\alpha)x}$ qui diverge lorsque $x \longrightarrow -\infty$). Le courant de probabilité associé à la fonction (37) est nul (*cf.* Complément B_{III}, § 1) ; or, pour un état stationnaire, ce courant est indépendant de x [*cf.* Complément N_{III}, relation (12)] ; il reste donc nul en tout point x, et notamment à l'intérieur de la chaîne. D'après la relation (14) du Complément N_{III}, les coefficients A_n et A'_n ont donc nécessairement même module. Donc, si l'on choisit d'exprimer les conditions aux limites à gauche comme des relations sur les

coefficients A_1 et A'_1 [c'est-à-dire d'écrire que l'expression de $\varphi_\alpha(x)$ pour $-\dfrac{l}{2} \leq x \leq \dfrac{l}{2}$ est le prolongement de la fonction d'onde (37)], on trouvera une égalité de la forme :

$$\frac{A_1}{A'_1} = \mathrm{e}^{i\chi(\alpha)} \tag{38a}$$

$\chi(\alpha)$ est une fonction réelle de α (donc de l'énergie E), qui dépend de la manière détaillée dont le potentiel $V(x)$ se comporte sur le bord gauche de la chaîne [dans la suite, nous n'aurons pas besoin de l'expression précise de cette fonction $\chi(\alpha)$; le point essentiel est que les conditions aux limites à gauche prennent la forme (38a)].

Le même type de raisonnement s'applique évidemment à droite ($x \longrightarrow +\infty$), où les conditions aux limites s'écrivent :

$$\frac{A_{N+1}}{A'_{N+1}} = \mathrm{e}^{i\chi'(\alpha)} \tag{38b}$$

la fonction réelle $\chi'(\alpha)$ dépendant du comportement de $V(x)$ sur le bord droit de la chaîne.

Pour finir, la quantification des niveaux d'énergie peut être obtenue de la manière suivante :

– on part de deux coefficients A_1 et A'_1 satisfaisant (38a), ce qui assure que la fonction $\varphi_\alpha(x)$ reste bornée lorsque $x \longrightarrow -\infty$. Comme $\varphi_\alpha(x)$ est définie à un facteur près, on peut choisir par exemple :

$$\begin{aligned} A_1 &= \mathrm{e}^{i\chi(\alpha)/2} \\ A'_1 &= \mathrm{e}^{-i\chi(\alpha)/2} \end{aligned} \tag{39}$$

– on calcule ensuite, en utilisant (36), les coefficients A_n et A'_n de façon à prolonger dans tout le cristal la fonction d'onde choisie. Remarquons que la condition (39) implique que $\varphi_\alpha(x)$ est réelle (*cf.* Complément N_{III}, § 1-b) ; le calcul de A_n et A'_n donne donc nécessairement :

$$A'_n = A^*_n \tag{40}$$

– on écrit enfin que les coefficients A_{N+1} et A'_{N+1} satisfont (38b), relation qui assure que $\varphi_\alpha(x)$ reste bornée lorsque $x \longrightarrow +\infty$. En fait, l'égalité (40) montre que le rapport A_{N+1}/A'_{N+1} est automatiquement un nombre complexe de module unité ; la condition (38b) se réduit donc à une égalité entre les phases de deux nombres complexes. On obtient ainsi une équation réelle en α, admettant un certain nombre de solutions réelles qui donnent les énergies permises.

Nous allons appliquer cette méthode, en distinguant deux cas, suivant que les valeurs propres de $Q(\alpha)$ sont réelles [cas $|X(\alpha)| > 1$] ou imaginaires [cas $|X(\alpha)| < 1$],

3-b. Bandes d'énergie permises : états stationnaires de la particule à l'intérieur de la chaîne

Supposons d'abord que l'énergie E se trouve dans un domaine où $|X(\alpha)| < 1$.

α. *Forme de l'équation de quantification*

Compte tenu de (26), les relations (36) deviennent :

$$\begin{cases} A_n = f_1(\alpha)\,\mathrm{e}^{i(n-1)k(\alpha)l} + f_2(\alpha)\,\mathrm{e}^{-i(n-1)k(\alpha)l} \\[2mm] A'_n = f'_1(\alpha)\,\mathrm{e}^{i(n-1)k(\alpha)l} + f'_2(\alpha)\,\mathrm{e}^{-i(n-1)k(\alpha)l} \end{cases} \tag{41}$$

D'autre part, nous avons vu que le choix (39) de A_1 et A'_1 entraîne que $A'_n = A^*_n$, quelle que soit la valeur de n. Or on montre aisément que les relations (41) ne donnent deux nombres complexes conjugués que si :

$$\begin{aligned} f^*_1(\alpha) &= f'_2(\alpha) \\ f^*_2(\alpha) &= f'_1(\alpha) \end{aligned} \tag{42}$$

La condition (38b) s'écrit alors :

$$\frac{f_1(\alpha)\,\mathrm{e}^{2iNk(\alpha)l} + f_2(\alpha)}{f^*_2(\alpha)\,\mathrm{e}^{2iNk(\alpha)l} + f^*_1(\alpha)} = \mathrm{e}^{i\chi'(\alpha)} \tag{43}$$

Cette équation en α est celle qui donne la quantification des niveaux d'énergie. Pour la résoudre, posons :

$$\Theta(\alpha) = \mathrm{Arg}\left\{\frac{f^*_1(\alpha)\,\mathrm{e}^{i\chi'(\alpha)/2} - f_2(\alpha)\,\mathrm{e}^{-i\chi'(\alpha)/2}}{f_1(\alpha)\,\mathrm{e}^{-i\chi'(\alpha)/2} - f^*_2(\alpha)\,\mathrm{e}^{i\chi'(\alpha)/2}}\right\} \tag{44}$$

[$\Theta(\alpha)$ peut en principe être calculé à partir de $\chi(\alpha)$, $\chi'(\alpha)$, et de la matrice $Q(\alpha)$]. L'équation (43) s'écrit alors simplement :

$$\mathrm{e}^{2iNk(\alpha)l} = \mathrm{e}^{i\Theta(\alpha)} \tag{45}$$

Les niveaux d'énergie sont donc donnés par :

$$k(\alpha) = \frac{\Theta(\alpha)}{2Nl} + p\frac{\pi}{Nl} \tag{46}$$

avec :

$$p = 0,\ 1,\ 2,\ ...,\ (N-1) \tag{47}$$

[les autres valeurs de p sont à exclure puisque la condition (25) impose ici à $k(\alpha)$ de varier dans un intervalle de largeur π/l]. Remarquons dès maintenant que, si N est très grand, on peut pratiquement écrire l'équation (46) sous la forme simplifiée :

$$k(\alpha) \simeq p\frac{\pi}{Nl} \tag{48}$$

β. *Résolution graphique ; repérage des niveaux d'énergie*

Si l'on reporte dans (46) la définition (24) de $k(\alpha)$, on obtient une équation en α qui donne les énergies permises. Pour la résoudre graphiquement, commençons par tracer la courbe représentant la fonction $X(\alpha) = \mathrm{Re}[\mathrm{e}^{i\alpha l}F(\alpha)]$; à cause de l'exponentielle imaginaire $\mathrm{e}^{i\alpha l}$, on s'attend à ce que cette courbe ait un comportement oscillant, du type de celui représenté sur la Figure 4a. Comme $|F(\alpha)|$ est plus grand que 1 [*cf.* Complément $\mathrm{N_{III}}$, relation (32)], l'amplitude de l'oscillation est supérieure à 1, de sorte que la courbe coupe les deux droites $X(\alpha) = \pm 1$ pour certaines valeurs α_0, α_1, α_2, ... de la variable α. Nous éliminons alors toutes les régions de l'axe des α limitées par ces valeurs, où la condition $|X(\alpha)| < 1$ n'est pas vérifiée. A partir de l'ensemble d'arcs de courbes ainsi obtenu pour $X(\alpha)$, il nous faut représenter la fonction :

$$k(\alpha) = \frac{1}{l}\mathrm{Arc}\cos X(\alpha) \tag{49}$$

Compte tenu de la forme de la fonction Arc cosinus (*cf.* Fig. 5), nous sommes conduits à une courbe ayant l'allure représentée sur la Figure 4b. L'équation (46) indique que les niveaux d'énergie sont obtenus en coupant cette courbe par celles qui représentent

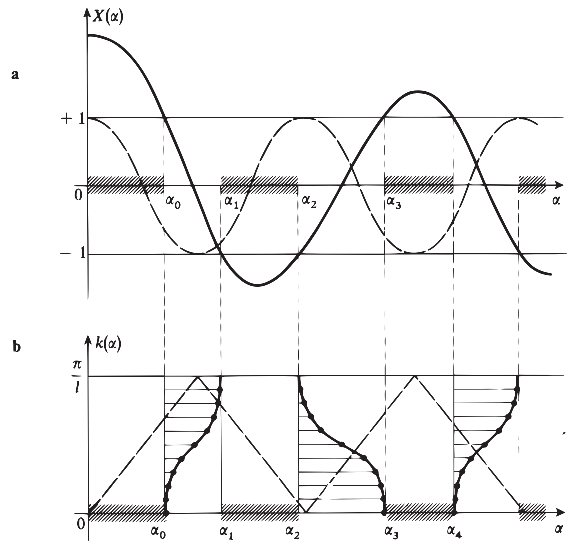


FIGURE *4* – *Variations en fonction de* α *de* $X(\alpha) = \mathrm{Re}[F(\alpha)\,\mathrm{e}^{i\alpha l}]$ *(voir Figure 2) ainsi que de* $k(\alpha) = \dfrac{1}{l}\mathrm{Arc}\cos X(\alpha)$*. Les valeurs de* α *(c'est-à-dire de l'énergie* E*) associées à des états stationnaires sont pratiquement (si* $N \gg 1$*) obtenues en coupant la courbe représentant* $k(\alpha)$ *par les droites horizontales d'équations* $y = p\pi/Nl(p = 0, 1, 2, \ldots N-1)$*. On voit ainsi apparaître des bandes permises, comprenant chacune* N *niveaux très rapprochés (intervalles* $\alpha_0 \leq \alpha \leq \alpha_1$*, etc.) et des bandes interdites (régions hachurées* $\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$*, etc.).*
Les courbes en traits tiretés correspondent au cas particulier où $V(x) = 0$ *(particule libre).*

les fonctions $\dfrac{\Theta(\alpha)}{2Nl} + p\dfrac{\pi}{Nl}$, c'est-à-dire pratiquement (si $N \gg 1$) par les droites horizontales d'équations $y = p\dfrac{\pi}{Nl}$ (avec $p = 0, 1, 2, ..., N-1$).

Il apparaît alors des groupes de N niveaux, associés à des valeurs de $k(\alpha)$ équidistantes, et situés dans des bandes permises définies par $\alpha_0 \leq \alpha \leq \alpha_1$, $\alpha_2 \leq \alpha \leq \alpha_3$, etc. ; entre ces bandes permises se trouvent des bandes interdites (nous préciserons leurs propriétés au § c).

Si l'on s'intéresse à une bande permise déterminée, on peut repérer chaque niveau par la valeur de $k(\alpha)$ qui lui correspond. Ceci conduit à prendre k comme variable, et à considérer α, et par suite l'énergie E, comme des fonctions $\alpha(k)$ et $E(k)$ de k. Les variations de α en fonction de k étant directement données par la courbe de la Figure 4b, il suffit de prendre la fonction $\dfrac{\hbar^2\alpha^2}{2m}$ pour obtenir l'énergie $E(k)$; la courbe correspondante a l'allure représentée sur la Figure 6.

Remarque:

Il est clair sur la Figure 4-b qu'à une valeur donnée de k correspondent plusieurs valeurs de α, et donc de l'énergie ; c'est pourquoi plusieurs arcs de courbe apparaissent sur la Figure 6. Toutefois si, dans une bande permise donnée, $X(\alpha)$ croît

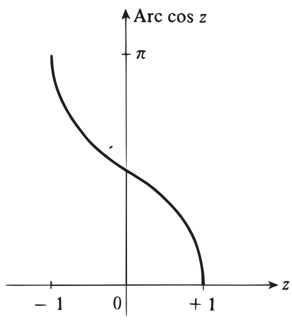


FIGURE 5 – *La fonction Arc cosinus.*

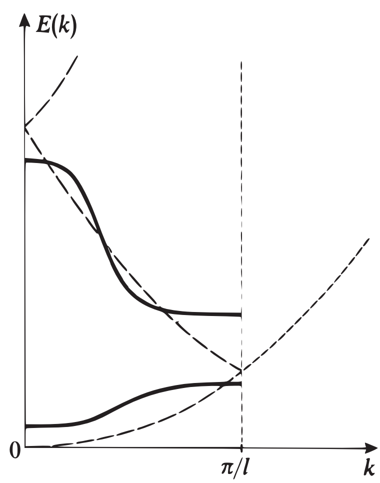


FIGURE 6 – *Variations de l'énergie en fonction du paramètre k. En traits pleins, on a représenté les énergies pour les deux premières bandes permises (les valeurs de k qui donnent les niveaux d'énergie étant équidistantes dans l'intervalle $0 \leq k \leq \pi/l$). Les traits tiretés correspondent au cas particulier où le potentiel $V(x)$ est nul (particule libre) ; les bandes permises se touchent alors, et il n'y a plus de bande interdite.*

constamment de -1 à $+1$ (ou décroît constamment de $+1$ à -1), à chaque valeur de k correspond pour cette bande un seul niveau d'énergie, et *cette bande comprend N niveaux d'énergie.*

γ. *Discussion physique*

Les calculs précédents montrent comment on passe progressivement, lorsque N part de 1 et croît jusqu'à des valeurs très élevées, d'un ensemble de niveaux discrets à des bandes d'énergie permises ; en toute rigueur, ces bandes sont formées de niveaux discrets, mais la distance entre ces derniers est tellement faible pour une chaîne macroscopique que l'on se trouve pratiquement en présence d'un continuum. Lorsqu'on prend k comme paramètre, *la densité d'états* (nombre d'énergies possibles dans l'intervalle unité de k) *est constante* et vaut Nl/π ; cette propriété, très commode, explique pourquoi on prend généralement k comme variable.

Un point important est apparu lors du passage de (46) à (48) : lorsque N est grand, les effets de bords de chaîne, qui n'interviennent que par l'intermédiaire des fonctions $\chi(\alpha)$, $\chi'(\alpha)$ et, dans (46), $\Theta(\alpha)$, ne jouent plus aucun rôle ; seule la forme du potentiel périodique à l'intérieur de la chaîne est importante pour déterminer les énergies possibles.

Il est intéressant de considérer les deux cas limites suivants :

(i) Si $V(x) = 0$ (particule libre), on a :

$$\begin{cases} F(\alpha) = 1 \\ X(\alpha) = \cos \alpha l \end{cases} \tag{50}$$

et l'on obtient :

$$\begin{aligned} &\text{si} \quad 0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{l} : \qquad k(\alpha) = \alpha \\ &\text{si} \quad \frac{\pi}{l} \leq \alpha \leq \frac{2\pi}{l} : \qquad k(\alpha) = \frac{2\pi}{l} - \alpha \\ &\text{etc.} \end{aligned} \tag{51}$$

(la ligne brisée correspondante est représentée sur la Figure 4b en traits tiretés). L'égalité (50) montre que la condition $|X(\alpha)| \leq 1$ est toujours réalisée : nous retrouvons bien que, pour une particule libre, les bandes interdites n'existent pas.

La Figure 6 permet ainsi de bien voir l'effet du potentiel $V(x)$ sur la courbe $E(k)$: en même temps qu'il apparaît des bandes interdites, les courbes représentant l'énergie se déforment pour admettre des tangentes horizontales pour $k = 0$ et $k = \pi/l$ (bords de bande) ; contrairement à ce qui se produit pour une particule libre, il existe pour chaque bande un point d'inflexion où l'énergie varie linéairement avec k.

(ii) Si le coefficient de transmission $T(\alpha)$ est pratiquement nul, on a [*cf.* Complément $\mathrm{N_{III}}$, équations (29) et (21)] :

$$\begin{cases} |F(\alpha)| \gg 1 \\ |G(\alpha)| \gg 1 \end{cases} \tag{52}$$

Sur la Figure 2, le point représentant le nombre complexe $\mathrm{e}^{i\alpha l}F(\alpha)$ est très éloigné de l'origine ; on voit alors sur cette figure que les régions de l'axe des α où $|X(\alpha)| < 1$ sont extrêmement étroites. Les bandes permises rétrécissent donc si le coefficient de transmission de la barrière élémentaire décroît ; à la limite d'une transmission nulle, elles se réduisent aux niveaux individuels dans un puits isolé. De façon inverse, dès que l'effet tunnel permet à la particule de passer d'un puits au suivant, *chacun des niveaux discrets du puits donne naissance à une bande d'énergie, d'autant plus large que le coefficient de transmission est plus élevé.* Nous reviendrons sur cette propriété dans le Complément $\mathrm{F_{XI}}$.

3-c. Bandes interdites : états stationnaires localisés sur les bords

α. *Forme des équations ; niveaux d'énergie*

Supposons maintenant que α appartienne à un domaine où $|X(\alpha)| > 1$. D'après (30), les relations (36) s'écrivent alors :

$$\begin{cases} A_n = \varepsilon^{n-1}\left[f_1(\alpha)\,\mathrm{e}^{(n-1)\rho(\alpha)l} + f_2(\alpha)\,\mathrm{e}^{-(n-1)\rho(\alpha)l}\right] \\ A'_n = \varepsilon^{n-1}\left[f'_1(\alpha)\,\mathrm{e}^{(n-1)\rho(\alpha)l} + f'_2(\alpha)\,\mathrm{e}^{-(n-1)\rho(\alpha)l}\right] \end{cases} \tag{53}$$

Le fait que $A'_n = A^*_n$ quel que soit n entraîne ici nécessairement que :

$$\begin{cases} f'_1(\alpha) = f^*_1(\alpha) \\ f'_2(\alpha) = f^*_2(\alpha) \end{cases} \tag{54}$$

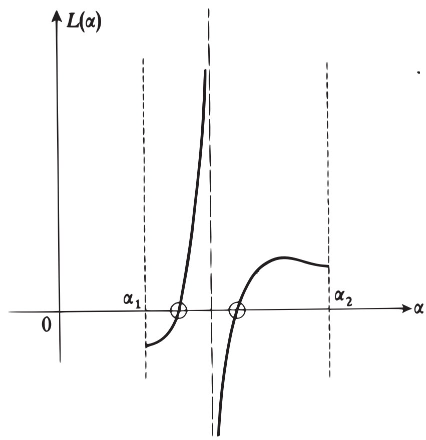


FIGURE 7 – *Variations de $L(\alpha)$ en fonction de α dans une bande interdite. Les zéros de $L(\alpha)$ donnent les états stationnaires localisés aux extrémités de la chaîne.*

La condition de quantification (38b) prend alors la forme :

$$\frac{A_{N+1}}{A'_{N+1}} = \frac{f_1(\alpha) + f_2(\alpha)\,\mathrm{e}^{-2N\rho(\alpha)l}}{f_1^*(\alpha) + f_2^*(\alpha)\,\mathrm{e}^{-2N\rho(\alpha)l}}\mathrm{e}^{i\chi'(\alpha)} \tag{55}$$

c'est-à-dire :

$$\mathrm{e}^{-2N\rho(\alpha)l} = L(\alpha) \tag{56}$$

la fonction réelle $L(\alpha)$ étant définie par :

$$L(\alpha) = -\frac{f_1^*(\alpha)\,\mathrm{e}^{i\chi'(\alpha)/2} - f_1(\alpha)\,\mathrm{e}^{-i\chi'(\alpha)/2}}{f_2^*(\alpha)\,\mathrm{e}^{i\chi'(\alpha)/2} - f_2(\alpha)\,\mathrm{e}^{-i\chi'(\alpha)/2}} \tag{57}$$

Prenons le cas où $N \gg 1$; on a alors $\mathrm{e}^{-2N\rho(\alpha)l} \simeq 0$, et l'équation (56) se réduit à :

$$L(\alpha) = 0 \tag{58}$$

Les niveaux d'énergie situés dans les bandes interdites sont donc donnés par les zéros de la fonction $L(\alpha)$ (*cf.* Fig. 7). N n'intervenant ni dans (57) ni dans (58), le nombre de ces niveaux ne dépend pas de N (contrairement au nombre de niveaux situés dans une bande permise) ; par suite, lorsque $N \gg 1$, on peut dire que pratiquement tous les niveaux sont regroupés dans les bandes permises.

β. *Discussion physique*

La situation est ici radicalement différente de celle rencontrée au § b précédent : le nombre N, c'est-à-dire la longueur de la chaîne, ne joue aucun rôle (pourvu toutefois qu'il soit suffisamment grand) ; par contre, la définition (57) de $L(\alpha)$ montre que les fonctions $\chi(\alpha)$ et $\chi'(\alpha)$ interviennent de manière essentielle. Comme on sait par ailleurs que ces fonctions dépendent du comportement de $V(x)$ sur les bords de la chaîne, on s'attend à obtenir des états localisés dans ces régions.

C'est effectivement le cas ; en effet, les équations (57) et (58) offrent deux possibilités :

(i) si $f_1(\alpha) \neq 0$, la nullité de $L(\alpha)$ impose que :

$$\frac{f_1(\alpha)}{f_1^*(\alpha)} = \frac{f_1(\alpha)}{f_1'(\alpha)} = \mathrm{e}^{i\chi'(\alpha)} \tag{59}$$

Revenons à la définition (35) de $f_1(\alpha)$ et $f_1'(\alpha)$; nous voyons que l'égalité (59) exprime simplement que la fonction d'onde construite à partir du premier vecteur propre de $Q(\alpha)$ satisfait aux conditions aux limites à droite. Ceci se comprend bien : si l'on part en $x = 0$ avec une fonction d'onde quelconque satisfaisant aux conditions aux limites à gauche, la matrice $\begin{pmatrix} A_1 \\ A_1' \end{pmatrix}$ a des composantes sur les deux vecteurs propres de $Q(\alpha)$; les coefficients A_{N+1} et A'_{N+1} sont alors pratiquement (si $N \gg 1$) donnés par (33), qui exprime que la matrice $\begin{pmatrix} A_{N+1} \\ A'_{N+1} \end{pmatrix}$ est proportionnelle à la matrice colonne du premier vecteur propre de $Q(\alpha)$.

Notons que, la valeur propre $\lambda_1(\alpha)$ étant supérieure à 1, la fonction d'onde croît exponentiellement lorsque x augmente. L'état stationnaire donné par le premier vecteur propre de $Q(\alpha)$ est donc localisé à l'extrémité droite de la chaîne.

(ii) si $f_1(\alpha) = 0$, (54) donne $f_1'(\alpha) = 0$, et les définitions (35) entraînent $c_1(\alpha) = 0$: l'état stationnaire correspondant est associé au deuxième vecteur propre de $Q(\alpha)$. Mis à part le fait que cet état est cette fois localisé à l'extrémité gauche de la chaîne, les conclusions obtenues en (i) restent valables.

Références et conseils de lecture :

Merzbacher (1.16), Chap. 6, § 7 ; Flügge (1.24), §§ 28 et 29 ; Landau et Lifshitz (1.19), § 104.

Voir aussi les ouvrages de physique du solide (section 13 de la bibliographie).

Chapitre IV

Application des postulats à des cas simples : spin 1/2 et systèmes à deux niveaux

Nous nous proposons, dans ce chapitre, d'illustrer les postulats de la mécanique quantique, que nous avons énoncés et discutés au Chapitre III : nous les appliquerons à des cas concrets simples, dans lesquels l'espace des états est de dimension finie, égale en fait à deux. L'intérêt de ces exemples ne se limite pas à leur simplicité mathématique, qui nous permettra de mieux comprendre les postulats et leurs conséquences. Il est aussi d'ordre physique : nous mettrons en évidence des effets typiquement quantiques qui sont susceptibles d'être vérifiés expérimentalement.

Dans les §§ A et B, nous étudierons le cas du spin 1/2 (que nous reprendrons de façon plus complète au Chapitre IX). Nous décrirons d'abord (§ A-1) une expérience fondamentale qui a permis de mettre en évidence la quantification d'une grandeur physique simple, le moment cinétique. Nous verrons que la composante

suivant Oz du moment cinétique (où magnétique) d'un atome neutre paramagnétique ne peut prendre que certaines valeurs appartenant à un ensemble *discret*; ainsi, pour un atome d'argent dans son état fondamental, il n'y a que deux valeurs possibles ($+\hbar/2$ et $-\hbar/2$) pour la composante S_z de son moment cinétique : on dit qu'un atome d'argent dans l'état fondamental est une *particule de spin* 1/2. Nous indiquerons ensuite (§ A-2) comment la mécanique quantique décrit les "variables de spin" d'une telle particule : dans les situations où l'on peut se dispenser d'un traitement quantique pour les "variables externes" **r** et **p**, l'espace des états de la particule ("espace des états de spin") n'a que deux dimensions. Nous pourrons alors (§ B) illustrer et discuter les postulats de la mécanique quantique sur ce cas particulièrement simple : nous verrons ainsi comment on peut préparer, dans une expérience concrète, des atomes d'argent ayant un état de spin quelconque donné à l'avance; puis nous montrerons comment la mesure des grandeurs physiques de spin sur de tels atomes d'argent permet de vérifier expérimentalement les postulats de la mécanique quantique; enfin, en intégrant l'équation de Schrödinger correspondante, nous étudierons l'évolution d'un spin 1/2 dans un champ magnétique uniforme (précession de Larmor). Nous aborderons enfin au § C l'étude des *systèmes à deux niveaux.* Bien que ces systèmes ne soient pas en général des spins 1/2, leur étude conduit à des calculs très voisins de ceux développés aux §§ A et B. Nous étudierons en détail l'effet d'une perturbation extérieure sur les états stationnaires d'un système à deux niveaux et mettrons en évidence sur ce modèle très simple des effets physiques importants.

A. Particule de spin 1/2 : quantification du moment cinétique

A-1. Mise en évidence expérimentale

Nous allons tout d'abord décrire et analyser l'expérience de Stern et Gerlach, qui a permis de mettre en évidence la quantification des composantes d'un moment cinétique (appelée parfois "quantification dans l'espace").

A-1-a. Appareillage de Stern et Gerlach

L'expérience consiste à étudier la déviation d'un jet d'atomes neutres paramagnétiques (en l'occurrence des atomes d'argent) dans un champ magnétique fortement inhomogène. L'appareillage utilisé est schématisé[1] sur la Figure 1.

Des atomes d'argent, contenus dans une enceinte E chauffée à haute température, s'en échappent par un orifice étroit et se propagent ensuite en ligne droite dans le vide poussé qui règne à l'intérieur de tout l'appareil. Une fente collimatrice F sélectionne ceux de ces atomes dont la vitesse est parallèle à une direction déterminée que nous prendrons pour axe Oy. Le jet atomique ainsi réalisé traverse l'entrefer d'un électroaimant A avant de se condenser sur une plaque P.

Précisons les caractéristiques du champ magnétique **B** produit par l'électroaimant A. Ce champ magnétique admet un plan de symétrie (que nous désignerons par yOz) qui contient la direction initiale Oy du jet atomique et, dans l'entrefer, il est le même en tous les points situés sur une même parallèle à Oy (les arêtes

1. Nous n'indiquerons ici que les caractéristiques les plus importantes de cet appareillage. Une description plus détaillée de la technique expérimentale pourrait être trouvée dans un traité de physique atomique.

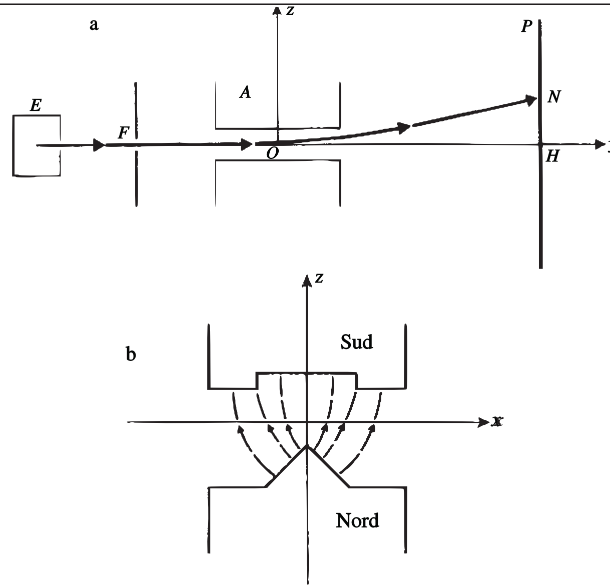


Figure 1 – *Schéma de l'expérience de Stern et Gerlach. Sur la figure a, on a représenté la trajectoire d'un atome d'argent issu de l'enceinte à haute température E ; cet atome est dévié par le gradient de champ magnétique créé par l'électro-aimant A, et vient ensuite se condenser en N sur la plaque P.*
La figure b montre une coupe dans le plan xOz de l'électro-aimant A ; les lignes de force du champ magnétique sont représentées en tiretés. On a supposé B_z positif et $\partial B_z/\partial z$ négatif ; par suite, la trajectoire de la figure a correspond à une composante $\mathscr{M}_z$ du moment magnétique négative, c'est-à-dire à une composante positive de $\mathscr{S}_z$ (γ est négatif pour un atome d'argent).

de l'électroaimant sont parallèles à Oy, et nous négligeons les effets de bord) ; $\mathbf{B}$ n'a pas de composante suivant Oy. Sa plus grande composante est suivant Oz ; elle varie fortement avec z : sur la Figure 1-b, les lignes de champ sont beaucoup plus resserrées près du pôle nord que près du pôle sud de l'aimant. Bien entendu, comme le champ magnétique est à flux conservatif (div$\mathbf{B} = 0$), il doit aussi avoir une composante suivant Ox qui varie avec la distance x au plan de symétrie.

A-1-b. Calcul classique de la déviation [2]

Remarquons tout d'abord que les atomes d'argent, étant neutres, ne subissent pas de force de Laplace. Par contre, ils possèdent un moment magnétique permanent $\mathscr{M}$ (ce sont des atomes paramagnétiques) ; les forces qui en résultent dérivent de l'énergie potentielle :

$$W = -\mathscr{M} \cdot \mathbf{B} \tag{A-1}$$

2. Nous nous contenterons de donner les grandes lignes de ce calcul, renvoyant pour plus de détails à un traité de physique atomique.

Il y a deux origines à l'existence, pour un atome, d'un moment magnétique électronique $\mathscr{M}$ et d'un moment cinétique $\mathscr{S}$: le déplacement des électrons autour du noyau (la rotation de charges correspondante étant responsable de l'apparition d'un moment magnétique orbital), et le moment cinétique intrinsèque ou de spin (*cf.* Chapitre IX) des électrons, auquel est associé également un moment magnétique de spin. On peut montrer (nous l'admettrons ici sans démonstration) que dans un niveau atomique donné, $\mathscr{M}$ et $\mathscr{S}$ sont proportionnels[3] :

$$\mathscr{M} = \gamma \mathscr{S} \tag{A-2}$$

La constante de proportionnalité γ est appelée *rapport gyromagnétique* du niveau considéré.

Les moments magnétiques des atomes d'argent constituant le jet atomique sont, avant la traversée de l'électroaimant, orientés au hasard (de façon isotrope). Etudions l'action du champ magnétique sur l'un de ces atomes, dont le moment magnétique $\mathscr{M}$ a une direction déterminée à l'entrée de l'entrefer. De l'expression (A-1) de l'énergie potentielle, on déduit facilement que les forces qui s'exercent sur l'atome admettent pour résultante :

$$\mathbf{F} = \boldsymbol{\nabla}(\mathscr{M} \cdot \mathbf{B}) \tag{A-3}$$

(cette résultante serait nulle si le champ $\mathbf{B}$ était uniforme), et pour moment total par rapport à la position de l'atome :

$$\boldsymbol{\Gamma} = \mathscr{M} \times \mathbf{B} \tag{A-4}$$

Le théorème du moment cinétique s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{S}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\Gamma} \tag{A-5}$$

soit :

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{S}}{\mathrm{d}t} = \gamma\, \mathscr{M} \times \mathbf{B} \tag{A-6}$$

L'atome se comporte donc comme un gyroscope (Fig. 2) : $\mathrm{d}\mathscr{S}/\mathrm{d}t$ est perpendiculaire à $\mathscr{S}$, et le moment cinétique tourne autour du champ magnétique, l'angle θ entre les vecteurs $\mathscr{S}$ et $\mathbf{B}$ restant constant ; la vitesse angulaire de rotation est égale au produit du rapport gyromagnétique γ par le module du champ magnétique. Les composantes du vecteur $\mathscr{S}$ perpendiculaires au champ magnétique oscillent donc autour de zéro, la composante parallèle à $\mathbf{B}$ restant constante.

Pour le calcul de la force $\mathbf{F}$ [formule (A-3)], on peut à une très bonne approximation négliger dans W les termes proportionnels à $\mathscr{M}_x$ et $\mathscr{M}_y$ et prendre $\mathscr{M}_z$ constant. En effet, la fréquence d'oscillation due à la rotation du vecteur $\mathscr{M}$ est

3. Dans le cas d'atomes d'argent dans l'état fondamental (comme ceux du jet), le moment cinétique $\mathscr{S}$ est simplement égal au spin de l'électron externe, qui est donc seul responsable de l'existence du moment magnétique $\mathscr{M}$. En effet, cet électron externe a un moment cinétique orbital nul ; de plus, les moments cinétiques orbital et de spin de l'ensemble des électrons internes sont également nuls ; enfin, les conditions expérimentales réalisées en pratique sont telles que les effets liés au spin du noyau sont négligeables. C'est pourquoi, comme l'électron, l'atome d'argent dans l'état fondamental a un spin 1/2.

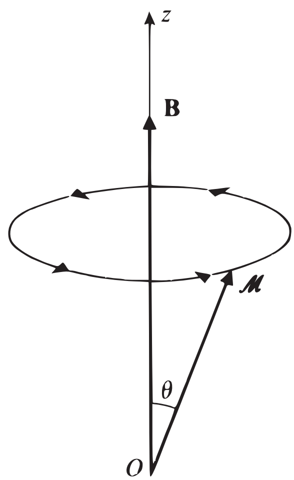


FIGURE 2 – *L'atome d'argent possède un moment magnétique* $\boldsymbol{\mathscr{M}}$ *et on moment cinétique* $\mathscr{S}$ *proportionnels ; par suite, l'effet d'un champ magnétique uniforme* **B** *est de faire tourner* $\mathscr{M}$ *autour de* **B** *avec une vitesse angulaire constante (précession de Larmor).*

trop grande pour que $\mathscr{M}_x$ et $\mathscr{M}_y$ puissent intervenir autrement que par leur valeur moyenne dans le temps, qui est nulle. Par conséquent, tout se passe pratiquement comme si l'atome était soumis à la seule force :

$$\mathbf{F}' = \boldsymbol{\nabla}(\mathscr{M}_z B_z) = \mathscr{M}_z \ \boldsymbol{\nabla} B_z \tag{A-7}$$

D'autre part, les composantes de $\boldsymbol{\nabla} B_z$ sur Ox et Oy sont nulles : $\partial B_z/\partial y = 0$ parce que le champ magnétique est indépendant de y (§ A-1-a ci-dessus) et $\partial B_z/\partial x = 0$ en tous les points du plan de symétrie yOz. *La force subie par l'atome est donc parallèle à* Oz *et proportionnelle à* $\mathscr{M}_z$. Comme c'est cette force qui produit la déviation HN de l'atome (Fig. 1), HN est proportionnel à $\mathscr{M}_z$,ou encore à $\mathscr{S}_z$; par suite, mesurer HN revient en fait à mesurer $\mathscr{M}_z$ ou $\mathscr{S}_z$.

Comme, à l'entrée de l'entrefer, les moments des différents atomes du jet sont répartis de façon isotrope (toutes les valeurs de la composante $\mathscr{M}_z$ comprises entre $|\boldsymbol{\mathscr{M}}|$ et son opposé $-|\boldsymbol{\mathscr{M}}|$ sont réalisées), on s'attend à ce que le jet vienne former sur la plaque P une seule tache symétrique par rapport à H. Les limites supérieure N_1 et inférieure N_2 de cette tache correspondent en principe aux valeurs maximale $|\boldsymbol{\mathscr{M}}|$ et minimale $-|\boldsymbol{\mathscr{M}}|$ de $\mathscr{M}_z$. En fait, la dispersion des vitesses et la largeur finie de la fente F font que les atomes ayant une valeur de $\mathscr{M}_z$ donnée ne se condensent pas au même point, mais donnent naissance à une tache centrée autour de la déviation correspondant à la vitesse moyenne.

A-1-c. Résultats et conclusions

Les résultats de l'expérience (réalisée pour la première fois en 1922 par Stern et Gerlach) sont en contradiction complète avec les prévisions précédentes. On n'observe pas une tache unique centrée en H, mais *deux taches* (Fig. 3) centrées aux points N_1 et N_2, symétriques par rapport à H (la largeur de ces deux taches correspond à l'effet de la dispersion des vitesses et de la largeur de la fente F). Les prédictions de la mécanique classique sont donc infirmées par l'expérience.

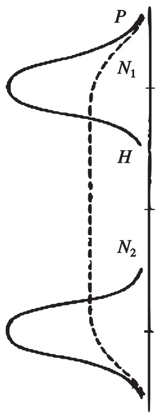


FIGURE *3 – Taches observées sur la plaque P dans l'expérience de Stern et Gerlach. Les moments magnétiques $\mathscr{M}$ des atomes issus de l'enceinte E étant répartis au hasard dans toutes les directions de l'espace, la mécanique classique prévoit qu'une mesure de $\mathscr{M}_z$ peut donner avec une égale probabilité toutes les valeurs comprises entre $+|\mathscr{M}|$ et $-|\mathscr{M}|$; on devrait donc observer une seule tache (traits tiretés de la figure). En réalité, le résultat de l'expérience est tout autre : on observe deux taches, centrées en N_1 et N_2, ce qui signifie qu'une mesure de $\mathscr{M}_z$ ne peut donner que deux résultats possibles (quantification du résultat de mesure).*

Voyons maintenant comment on peut interpréter les résultats précédents. Parmi les grandeurs physiques associées à un atome d'argent, on peut distinguer d'une part celles qui correspondent à ses degrés de liberté externes (c'est-à-dire qui sont des fonctions de sa position **r** et de son impulsion **p**) et d'autre part celles qui correspondent à ses degrés de liberté internes (encore appelés degrés de liberté de spin) $\mathscr{M}$ ou $\mathscr{S}$.

Montrons tout d'abord que, dans les conditions de l'expérience, il n'est pas nécessaire de traiter quantiquement les degrés de liberté externes. Pour cela, nous allons vérifier que l'on pourrait construire, pour décrire le mouvement des atomes d'argent, des paquets d'ondes dont la largeur Δz et la dispersion en impulsion Δp_z seraient complètement négligeables. Les écarts quadratiques Δz et Δp_z doivent satisfaire à la relation de Heisenberg :

$$\Delta z.\Delta p_z \gtrsim \hbar \qquad \text{(A-8)}$$

Numériquement, la masse M d'un atome d'argent valant $1,8 \times 10^{-25}$ kg, Δz et l'incertitude sur la vitesse $\Delta v_z = \Delta p_z/M$ doivent être tels que :

$$\Delta z.\Delta v_z \gtrsim \frac{\hbar}{M} \simeq 10^{-9} \quad \text{M.K.S.A.} \qquad \text{(A-9)}$$

Or, quelles sont les longueurs et les vitesses qui interviennent dans le problème ? La largeur de la fente F vaut environ 0,1 mm, la séparation N_1N_2 entre les deux taches quelques millimètres ; la distance sur laquelle le champ magnétique varie de façon appréciable peut être déduite des valeurs du champ au milieu de l'entrefer ($B \simeq 10^4$ gauss) et de son gradient ($\frac{\partial B}{\partial z} \simeq 10^5$ gauss/cm) ce qui donne $B/\frac{\partial B}{\partial z} \simeq 1$ mm.

D'autre part, la vitesse des atomes d'argent sortant d'un four à une température absolue de 1000 °K est de l'ordre de 500 m/s ; si bien défini que soit le jet, la dispersion des vitesses suivant Oz ne sera pas très inférieure à quelques mètres par seconde. On peut alors facilement trouver des incertitudes Δz et Δv_z qui, tout en vérifiant (A-9), sont négligeables à l'échelle de l'expérience que nous considérons : en ce qui concerne les variables externes **r** et **p** de chaque atome, il n'est donc pas nécessaire ici d'avoir recours à la mécanique quantique ; on peut raisonner sur des

paquets d'ondes quasi-ponctuels se déplaçant le long de trajectoires classiques ; il est par suite correct d'affirmer que la mesure de la déviation HN constitue une mesure de $\mathscr{M}_z$ ou $\mathscr{S}_z$.

Les résultats de l'expérience nous conduisent alors forcément à la conclusion suivante : si l'on mesure la composante $\mathscr{S}_z$ du moment cinétique intrinsèque d'un atome d'argent dans son état fondamental, on ne peut trouver que l'une ou l'autre des deux valeurs correspondant aux déviations HN_1 et HN_2. Nous sommes donc obligés de rejeter l'image classique d'un vecteur $\boldsymbol{\mathscr{S}}$ dont l'angle θ avec le champ magnétique peut prendre n'importe quelle valeur : $\mathscr{S}_z$ est une grandeur physique quantifiée dont le spectre discret comporte seulement deux valeurs propres. Lorsque nous étudierons la théorie quantique du moment cinétique (Chapitre VI), nous verrons que ces valeurs propres sont $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$; nous l'admettrons ici et dirons que le spin de l'atome d'argent dans son état fondamental est 1/2.

A-2. Description théorique

Nous allons indiquer maintenant comment la mécanique quantique décrit les degrés de liberté d'un atome d'argent, c'est-à-dire un spin 1/2.

Nous ne possédons pas encore tous les éléments permettant de présenter une théorie déductive et rigoureuse du spin 1/2. Une telle étude sera développée au Chapitre IX, dans le cadre de la théorie générale du moment cinétique. Nous serons donc obligés ici d'admettre sans démonstration un petit nombre de résultats qui seront démontrés plus tard au Chapitre IX. Un tel point de vue est justifié par le fait que le but essentiel du présent chapitre est d'apprendre à manier le formalisme de la mécanique quantique sur un cas simple et concret, et non de mettre l'accent sur l'aspect moment cinétique du spin 1/2 : il s'agit de donner des exemples précis de kets et d'observables, de montrer comment on peut en extraire des prévisions physiques, d'apprendre à bien distinguer les différentes étapes d'une expérience (préparation, évolution, mesure)...

Nous avons vu au Chapitre III qu'à toute grandeur physique mesurable devait être associée, en mécanique quantique, une observable, c'est-à-dire un opérateur hermitique dont les vecteurs propres peuvent former une base dans l'espace des états. Nous devons donc indiquer quel est l'espace des états, et quelles sont les observables correspondant aux composantes de $\boldsymbol{\mathscr{S}}$ ($\mathscr{S}_x$, $\mathscr{S}_y$, $\mathscr{S}_z$ et plus généralement $\mathscr{S}_{\mathbf{u}} = \mathscr{S}.\mathbf{u}$, où $\mathbf{u}$ est un vecteur unitaire quelconque), dont nous savons d'après le §A-1 qu'elles sont mesurables.

A-2-a. L'observable S_z, et l'espace des états de spin

A $\mathscr{S}_z$ nous devons associer une observable S_z ayant, d'après les résultats de l'expérience décrite au § A-1 ci-dessus, deux valeurs propres opposées $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$. Nous admettrons (voir Chap. IX) que ces deux valeurs propres ne sont pas dégénérées, et noterons $|+\rangle$ et $|-\rangle$ les vecteurs propres orthonormés correspondants :

$$\begin{cases} S_z|+\rangle = +\dfrac{\hbar}{2}\ |+\rangle \\ S_z|-\rangle = -\dfrac{\hbar}{2}\ |-\rangle \end{cases} \tag{A-10}$$

avec :

$$\begin{cases} \langle +|+\rangle = \langle -|-\rangle = 1 \\ \langle +|-\rangle = 0 \end{cases} \tag{A-11}$$

S_z forme donc à elle seule un E.C.O.C., et l'espace des états de spin est l'espace à deux dimensions $\mathcal{E}_s$ sous-tendu par ses vecteurs propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$; le fait que ceux-ci constituent une base de $\mathcal{E}_s$ s'exprime par la relation de fermeture :

$$|+\rangle\langle +| \ + \ |-\rangle\langle -| = \mathbb{1} \tag{A-12}$$

Le vecteur (normé) le plus général de $\mathcal{E}_s$ est une superposition linéaire de $|+\rangle$ et $|-\rangle$:

$$|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle \tag{A-13}$$

avec :

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \tag{A-14}$$

Dans la base $|+\rangle, |-\rangle$, la matrice représentant S_z est évidemment diagonale et s'écrit :

$$(S_z) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{A-15}$$

A-2-b. Les autres observables de spin

Aux composantes $\mathscr{S}_x$ et $\mathscr{S}_y$ de $\mathscr{S}$ seront associées des observables S_x et S_y. Les opérateurs S_x et S_y doivent être représentés, dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, par des matrices 2×2 hermitiques.

Nous verrons au Chapitre VI qu'en mécanique quantique, les trois composantes d'un moment cinétique ne commutent pas entre elles, mais vérifient des relations de commutation bien déterminées. Ceci nous permettra de montrer que, dans le cas du spin 1/2 qui nous intéresse ici, les matrices représentant S_x et S_y dans la base des vecteurs propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$ de S_z sont les suivantes :

$$(S_x) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{A-16}$$

$$(S_y) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{A-17}$$

Nous admettrons pour le moment ce résultat.

Quant à la composante $\mathscr{S}_{\mathbf{u}}$ de $\boldsymbol{\mathscr{S}}$ le long du vecteur unitaire $\mathbf{u}$, caractérisé par les angles polaires θ et φ (Fig. 4), elle s'écrit :

$$\mathscr{S}_{\mathbf{u}} = \boldsymbol{\mathscr{S}} \cdot \mathbf{u} = \mathscr{S}_x \sin\theta\cos\varphi + \mathscr{S}_y \sin\theta\sin\varphi + \mathscr{S}_z \cos\theta \tag{A-18}$$

En utilisant (A-15), (A-16) et (A-17), on trouve aisément la matrice qui représente l'observable correspondante $S_{\mathbf{u}} = \mathbf{S}.\ \mathbf{u}$ dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$:

$$\begin{aligned}(S_u) &= (S_x)\sin\theta\cos\varphi + (S_y)\sin\theta\sin\varphi + (S_z)\cos\theta \\ &= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi} \\ \sin\theta\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}\end{aligned} \tag{A-19}$$

Nous aurons besoin dans la suite de connaître les valeurs et vecteurs propres des observables S_x, S_y et S_u. Les calculs qui permettent de les obtenir à partir des matrices (A-16), (A-17) et (A-19) ne présentent pas de difficulté, et nous donnerons ici seulement leurs résultats.

Les opérateurs S_x, S_y et S_u ont les mêmes valeurs propres, $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$, que S_z. Ce résultat est satisfaisant physiquement : on peut en effet tourner en bloc l'appareil de Stem et Gerlach de façon que l'axe défini par le champ magnétique soit parallèle à Ox, Oy ou $\mathbf{u}$. Comme toutes les directions de l'espace ont les mêmes propriétés, les phénomènes observés sur la plaque de l'appareil doivent être inchangés par de telles rotations : la mesure de $\mathscr{S}_x$, $\mathscr{S}_y$ ou $\mathscr{S}_u$ ne peut donc donner que l'un des deux résultats $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$.

Quant aux vecteurs propres de S_x, S_y et S_u, nous les noterons respectivement $|\pm\rangle_x$, $|\pm\rangle_y$ et $|\pm\rangle_u$ (le signe qui figure dans le ket est celui de la valeur propre correspondante). Leurs développements sur la base des vecteurs propres $|\pm\rangle$ de S_z s'écrivent :

$$|\pm\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\ [|+\rangle \pm |-\rangle] \tag{A-20}$$

$$|\pm\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\ [|+\rangle \pm i|-\rangle] \tag{A-21}$$

$$\begin{cases} |+\rangle_u = \cos\dfrac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-i\varphi/2}|+\rangle + \sin\dfrac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{i\varphi/2}|-\rangle & \text{(A-22a)} \\ |-\rangle_u = -\sin\dfrac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-i\varphi/2}|+\rangle + \cos\dfrac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{i\varphi/2}|-\rangle & \text{(A-22b)} \end{cases}$$

B. Illustration des postulats sur le cas d'un spin 1/2

Utilisant le formalisme que nous venons de décrire, nous allons maintenant appliquer les postulats de la mécanique quantique à un certain nombre d'expériences effectivement réalisables, sur des atomes d'argent, à l'aide d'appareils de Stern et Gerlach. Nous pourrons ainsi discuter sur un cas concret les conséquences de ces postulats.

B-1. Préparation concrète des divers états de spin

Pour pouvoir effectuer des prédictions sur le résultat d'une mesure, il est nécessaire de connaître l'état du système (ici le spin d'un atome d'argent) immédiatement avant la mesure. Nous allons voir comment on peut effectivement préparer un jet d'atomes d'argent qui soient tous dans un état de spin donné.

B-1-a. Préparation des états $|+\rangle$ et $|-\rangle$

Supposons que, dans la plaque P de l'appareil représenté sur la Figure 1-a, on perce un trou à l'emplacement de la tache centrée en N_1 (Fig. 3). Les atomes qui sont déviés vers le bas continuent à se condenser autour de N_2, alors que certains de ceux qui sont déviés vers le haut franchissent la plaque P (Fig. 5). Chacun des atomes du jet qui se propage à droite de la plaque est un système physique sur lequel on vient d'effectuer une mesure de l'observable S_z, le résultat étant $+\hbar/2$; d'après le 5ème postulat du Chapitre III, cet atome se trouve dans l'état propre

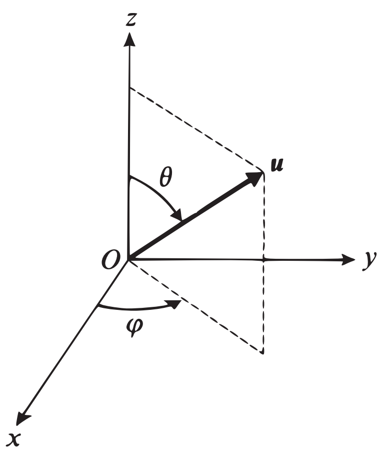


Figure *4 – Définition des angles polaires θ et φ caractérisant un vecteur unitaire* $\mathbf{u}$.

correspondant à ce résultat, c'est-à-dire l'état $|+\rangle$ (S_z constituant à elle seule un E.C.O.C., le résultat de la mesure suffit à déterminer l'état du système après cette mesure). Le dispositif de la Figure 5 fournit donc un jet d'atomes qui sont tous dans l'état de spin $|+\rangle$. Ce dispositif fonctionne comme un “polariseur atomique”, puisqu'il réalise sur des atomes ce qu'un polariseur ordinaire réalise sur des photons.

Bien entendu, il suffirait de percer la plaque autour de N_2, et non plus autour de N_1, pour obtenir un jet dont tous les atomes seraient dans l'état de spin $|-\rangle$.

B-1-b. Préparation des états $|\pm\rangle_x$, $|\pm\rangle_y$, $|\pm\rangle_u$

L'observable S_x constitue elle aussi un E.C.O.C. puisqu'aucune de ses valeurs propres n'est dégénérée. Pour préparer un de ses états propres, il suffit donc de sélectionner, après une mesure de S_x, les atomes pour lesquels cette mesure a donné la valeur propre correspondante. Concrètement, si l'on effectue, sur l'appareil de la Figure 5, une rotation de $+\pi/2$ autour de Oy, on obtiendra un jet d'atomes dont l'état de spin sera $|+\rangle_x$ (Fig. 6).

Cette méthode se généralise immédiatement : en plaçant l'appareil de Stern et Gerlach de façon que l'axe du champ magnétique soit parallèle à un vecteur unitaire $\mathbf{u}$ quelconque et en perçant la plaque, soit en N_1, soit en N_2, on peut préparer des atomes d'argent dans l'état de spin $|+\rangle_u$ ou $|-\rangle_u$.[4]

4. La direction du jet atomique ne sera plus forcément l'axe Oy, mais c'est sans importance pour ce qui nous occupe ici.

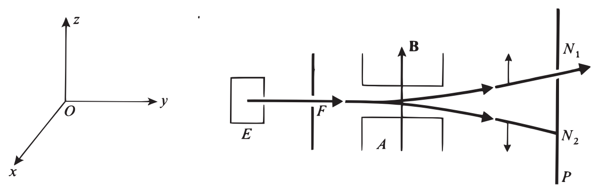


FIGURE 5 – *Lorsqu'on perce un trou dans la plaque P à l'emplacement de la tache N_1, les atomes qui passent par ce trou sont tous dans l'état de spin $|+\rangle$; l'appareil de Stern et Gerlach fonctionne alors comme un polariseur.*

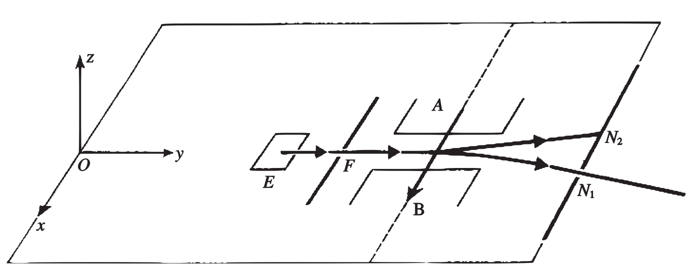


FIGURE 6 – *En tournant de 90° autour de Oy l'appareil de la Figure 5, ou obtient un polariseur préparant les atomes dans l'état de spin $|+\rangle_x$.*

B-1-c. Préparation de l'état le plus général

Nous avons indiqué ci-dessus que le ket (normé) le plus général de l'espace des états de spin est de la forme :

$$|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle \tag{B-1}$$

avec :

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \tag{B-2}$$

Est-il possible de préparer des atomes dont l'état de spin soit décrit par le ket $|\psi\rangle$ correspondant ?

Nous allons montrer que, quel que soit $|\psi\rangle$, il existé toujours un vecteur unitaire $\mathbf{u}$ tel que $|\psi\rangle$ soit colinéaire au ket $|+\rangle_{\mathbf{u}}$. Nous nous fixons donc deux nombres complexes α et β vérifiant la relation (B-2) mais à part cela quelconques. Compte tenu de (B-2), il existe forcément un angle θ tel que :

$$\begin{cases} \cos\dfrac{\theta}{2} = & |\alpha| \\ \sin\dfrac{\theta}{2} = & |\beta| \end{cases} \tag{B-3}$$

Si nous imposons en outre :

$$0 \leq \theta \leq \pi \tag{B-4}$$

l'équation $\text{tg}\frac{\theta}{2} = \left|\frac{\beta}{\alpha}\right|$ détermine θ de façon unique. Nous savons déjà que les phases de α et β n'interviendront dans les prédictions physiques que par leur différence ; posons donc :

$$\varphi = \text{Arg } \beta - \text{Arg } \alpha \tag{B-5}$$

$$\chi = \text{Arg } \beta + \text{Arg } \alpha \tag{B-6}$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \text{Arg } \beta = & \frac{1}{2}\chi + \frac{1}{2}\varphi \\ \text{Arg } \alpha = & \frac{1}{2}\chi - \frac{1}{2}\varphi \end{aligned} \tag{B-7}$$

Avec ces notations, le ket $|\psi\rangle$ s'écrit :

$$|\psi\rangle = \text{e}^{i\frac{\chi}{2}} \left[\cos\frac{\theta}{2}\ \text{e}^{-i\frac{\varphi}{2}}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\ \text{e}^{i\frac{\varphi}{2}}|-\rangle\right] \tag{B-8}$$

Si l'on rapproche cette expression de la formule (A-22a), on voit que $|\psi\rangle$ ne diffère du ket $|+\rangle_u$ (correspondant au vecteur unitaire $\mathbf{u}$ caractérisé par θ et φ) que par le facteur de phase $\text{e}^{i\chi/2}$ sans signification physique.

Par conséquent, pour préparer des atomes d'argent dans l'état $|\psi\rangle$, il suffit de disposer l'appareil de Stern et Gerlach (avec sa plaque percée en N_1) de façon que son axe soit dirigé selon le vecteur $\mathbf{u}$ dont les angles polaires sont déterminés à partir de α et β par (B-3) et (B-5).

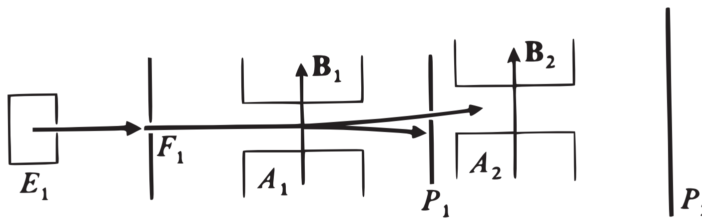


FIGURE 7 – *Le premier appareil (source, constituée de l'enceinte E_1 et de la fente collimatrice F_1, et polariseur, formé par l'aimant A_1 et la plaque percée P_1) prépare les atomes dans l'état $|+\rangle$; le second (analyseur constitué de l'aimant A_2 et de la plaque P_2) mesure la composante $\mathscr{S}_z$: le résultat obtenu est certain $(+\hbar/2)$.*

B-2. Mesures de spin

Nous avons vu (§ A) qu'un appareil de Stern et Gerlach permet de *mesurer* la composante du moment cinétique $\mathscr{S}$ des atomes d'argent le long d'un axe donné. Nous venons d'indiquer au § B-1 qu'un appareil du même type peut être utilisé pour *préparer* un jet d'atomes dans un état de spin donné. Par conséquent, en disposant l'un à la suite de l'autre deux aimants de Stern et Gerlach, on pourra vérifier expérimentalement les prévisions données par les postulats. Le premier appareil fonctionne en "polariseur" : le jet qui en sort est constitué d'un grand nombre d'atomes d'argent qui sont tous dans le même état de spin. Ce jet entre ensuite dans le deuxième appareil qui sert à mesurer une composante déterminée du moment cinétique de spin $\mathscr{S}$: c'est en quelque sorte "l'analyseur" (noter l'analogie avec l'expérience d'optique décrite au § A-3 du Chapitre I). Nous allons supposer, dans ce § B-2, que l'état de spin des atomes du jet n'évolue pas entre leur sortie du "polariseur" et leur entrée dans "l'analyseur", c'est-à-dire entre la préparation et la mesure. On pourrait aisément s'affranchir de cette hypothèse : il suffirait d'utiliser l'équation de Schrödinger pour déterminer l'évolution du spin entre l'instant de préparation et l'instant de mesure (voir § B-3).

B-2-a. Première expérience

Prenons les axes des deux appareils parallèles à Oz (Fig. 7) : le premier prépare les atomes dans l'état $|+\rangle$, le second mesuré $\mathscr{S}_z$. Qu'observe-t-on sur la plaque du deuxième appareil ?

Comme l'état dans lequel se trouve le système étudié est état propre de l'observable S_z que l'on veut mesurer, les postulats indiquent que le résultat de la mesure est *certain* : on trouve à coup sûr la valeur propre correspondante $(+\hbar/2)$. Par conséquent, tous les atomes du jet doivent se condenser en une seule tache sur la plaque du deuxième appareil, celle dont l'emplacement correspond à $+\hbar/2$.

C'est bien ce que l'on constate expérimentalement : tous les atomes frappent la deuxième plaque autour de N_1, aucun près de N_2.

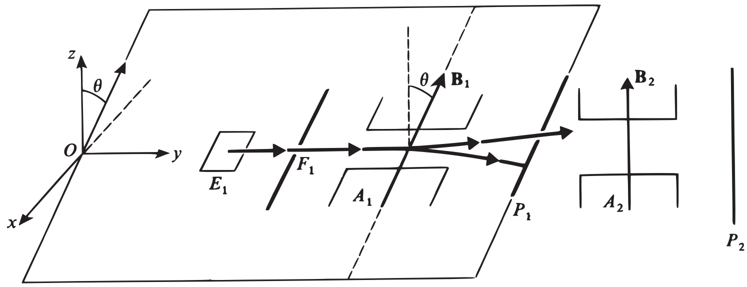


FIGURE 8 – *Le premier appareil prépare les spins dans l'état* $|+\rangle_u$ *(***u** *est le vecteur unitaire du plan* xOz *faisant un angle* θ *avec* Oz*) ; le second mesure la composante* $\mathscr{S}_z$ *: les résultats possibles sont* $+\hbar/2$ *(probabilité* $\cos^2\theta/2$*) et* $-\hbar/2$ *(probabilité* $\sin^2\theta/2$*).*

B-2-b. Deuxième expérience

Disposons maintenant l'axe du premier appareil le long du vecteur unitaire **u** d'angles polaires θ, φ, avec $\varphi = 0$ (**u** est donc contenu dans le plan xOz) ; l'axe du deuxième appareil reste parallèle à Oz (Fig. 8). D'après (A-22a), l'état de spin des atomes à leur sortie du "polariseur" est :

$$|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\;|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\;|-\rangle \tag{B-9}$$

L'appareil "analyseur" mesure $\mathscr{S}_z$ sur ces atomes. Quels sont les résultats ?

On trouve cette fois que certains atomes vont se condenser en N_1, d'autres en N_2, bien qu'ils aient tous été préparés de la même manière : lors du processus de mesure, il y a indéterminisme dans le comportement de chacun des atomes pris individuellement. Le postulat de décomposition spectrale permet seulement de prédire les probabilités qu'a chaque atome d'arriver en N_1 ou en N_2 ; comme (B-9) donne le développement de l'état de spin d'un atome sur les états propres de l'observable que l'on mesure, on constate immédiatement que ces probabilités sont respectivement $\cos^2\theta/2$ et $\sin^2\theta/2$. Effectivement, lorsque suffisamment d'atomes se sont condensés sur la plaque, on constate que les taches N_1 et N_2 correspondent à des nombres d'atomes qui sont respectivement proportionnels à $\cos^2\theta/2$ et $\sin^2\theta/2$.

Remarque:

Quelle que soit la valeur de l'angle θ (sauf s'il vaut exactement 0 ou π), on peut donc toujours trouver, lors d'une mesure de S_z, les deux résultats $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$. Il s'agit là d'une prédiction qui peut paraître dans une certaine mesure paradoxale : par exemple, si θ est très petit, le spin à la sortie du premier appareil pointe dans une direction qui est pratiquement Oz, et l'on peut cependant trouver, lors d'une mesure de S_z, aussi bien $-\hbar/2$ que $+\hbar/2$ (alors qu'en mécanique classique le résultat serait $\frac{\hbar}{2}\cos\theta \simeq \frac{\hbar}{2}$). Toutefois, plus θ est petit, plus la probabilité de trouver $-\hbar/2$ est faible ; de plus, nous

verrons plus loin [formule (B-11)] que la valeur moyenne des résultats que l'on obtiendrait dans un grand nombre d'expériences identiques est $\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2}\cos\theta$, ce qui correspond bien au résultat classique.

B-2-c. Troisième expérience

Prenons un "polariseur" disposé comme au § B-2-b précédent, c'est-à-dire préparant des atomes dans l'état (B-9), et tournons l'appareil "analyseur" de façon que son axe soit dirigé suivant Ox ; il mesure alors la composante $\mathscr{S}_x$ du moment cinétique.

Pour calculer les prévisions fournies dans ce cas par les postulats, il faut développer l'état (B-9) sur les états propres de l'observable S_x [formule (A-20)]. On trouve facilement :

$$\begin{cases} {}_x\langle +|\psi\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\cos\dfrac{\theta}{2} + \sin\dfrac{\theta}{2}) = \cos(\dfrac{\pi}{4} - \dfrac{\theta}{2}) \\ {}_x\langle -|\psi\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\cos\dfrac{\theta}{2} - \sin\dfrac{\theta}{2}) = \sin(\dfrac{\pi}{4} - \dfrac{\theta}{2}) \end{cases} \tag{B-10}$$

La probabilité de trouver la valeur propre $+\hbar/2$ de S_x est donc $\cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2}\right)$, celle de trouver $-(\hbar/2)$ est $\sin^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2}\right)$.

On peut effectivement vérifier ces prédictions en mesurant l'intensité des deux taches sur la plaque située à la sortie du deuxième appareil de Stem et Gerlach.

Remarque:

Le fait que ce soit l'angle $\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2}\right)$ qui intervienne ici n'a rien de surprenant : au § B-2-b, l'angle entre les axes des deux appareils était θ ; il est devenu $\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$ après rotation du deuxième appareil.

B-2-d. Valeurs moyennes

Dans la situation du § B-2-b, on trouve expérimentalement que, sur un grand nombre $\mathcal{N}$ d'atomes, $\mathcal{N}\cos^2\theta/2$ arrivent en N_1 et $\mathcal{N}\sin^2\theta/2$ en N_2. La mesure de $\mathscr{S}_z$ donne donc $+\hbar/2$ pour chacun des premiers, et $-\hbar/2$ pour les seconds. Si l'on calcule la valeur moyenne de ces résultats, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}}\left[\frac{\hbar}{2} \times \mathcal{N}\cos^2\frac{\theta}{2} - \frac{\hbar}{2} \times \mathcal{N}\sin^2\frac{\theta}{2}\right] \\ &= \frac{\hbar}{2}\cos\theta \end{aligned} \tag{B-11}$$

Il est facile de vérifier, à partir des formules (B-9) et (A-10), que c'est bien là la valeur de l'élément de matrice $\langle\psi|S_z|\psi\rangle$.

De même, la moyenne des résultats de mesure obtenus dans l'expérience du § B-2-c vaut :

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}}\left[\frac{\hbar}{2} \times \mathcal{N}\cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2}\right) - \frac{\hbar}{2} \times \mathcal{N}\sin^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2}\right)\right] \\ &= \frac{\hbar}{2}\sin\theta \end{aligned} \tag{B-12}$$

Pour calculer l'élément de matrice $\langle\psi|S_x|\psi\rangle$, on peut utiliser la matrice (A-16) représentant S_x sur la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$. Sur cette même base, le ket $|\psi\rangle$ est représenté par le vecteur-colonne $\begin{pmatrix} \cos\theta/2 \\ \sin\theta/2 \end{pmatrix}$, et le bra $\langle\psi|$ par le vecteur-ligne correspondant.

On a donc :

$$\begin{aligned}\langle\psi|S_x|\psi\rangle &= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta/2 & \sin\theta/2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\theta/2 \\ \sin\theta/2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2}\sin\theta \end{aligned} \tag{B-13}$$

La valeur moyenne de $\mathscr{S}_x$ est bien égale à l'élément de matrice, dans l'état $|\psi\rangle$, de l'observable S_x associée.

Il est intéressant de remarquer que, s'il s'agissait d'un moment cinétique classique de module $\hbar/2$ dirigé suivant l'axe du "polariseur", ses composantes suivant Ox et Oz seraient précisément $(\hbar/2)\sin\theta$ et $(\hbar/2)\cos\theta$. De façon plus générale, si l'on calcule [par la même technique qu'en (B-13)] les valeurs moyennes de S_x, S_y et S_z dans l'état $|+\rangle_u$ [formule (A-22a)], on trouve :

$$\begin{aligned} {}_u\langle+|S_x|+\rangle_u &= \frac{\hbar}{2}\sin\theta\cos\varphi \\ {}_u\langle+|S_y|+\rangle_u &= \frac{\hbar}{2}\sin\theta\sin\varphi \\ {}_u\langle+|S_z|+\rangle_u &= \frac{\hbar}{2}\cos\theta \end{aligned} \tag{B-14}$$

Ces valeurs moyennes sont égales aux composantes qu'aurait un moment cinétique classique de module $\hbar/2$ orienté suivant le vecteur $\mathbf{u}$ d'angles polaires θ et φ. On peut donc ici aussi établir un lien entre mécanique classique et mécanique quantique par l'intermédiaire des valeurs moyennes. Cependant, il ne faut pas perdre de vue qu' *une mesure de $\mathscr{S}_x$, par exemple, sur un atome déterminé ne donnera jamais* $\frac{\hbar}{2}\sin\theta\cos\varphi$: les seuls résultats que l'on peut trouver sont $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$. C'est en effectuant la moyenne des valeurs obtenues dans un grand nombre de mesures identiques (même état du système, ici $|+\rangle_u$, et même observable mesurée, ici S_x) que l'on obtient $\frac{\hbar}{2}\sin\theta\cos\varphi$.

Remarque:

Il n'est pas inutile à ce stade de considérer à nouveau le problème des degrés de liberté externes (position, impulsion).

Lorsqu'un atome d'argent pénètre dans le deuxième appareil de Stern et Gerlach dans l'état de spin $|\psi\rangle$ donné par (B-9), nous venons de voir qu'il est impossible de prévoir avec certitude en quel point N_1 ou N_2 il va venir se condenser. Cet indéterminisme semble difficilement conciliable avec l'idée d'une trajectoire classique parfaitement déterminée lorsqu'on connaît l'état initial du système.

En fait, le paradoxe précédent n'est qu'apparent : dire que l'on peut traiter classiquement les degrés de liberté externes signifie uniquement que l'on peut former

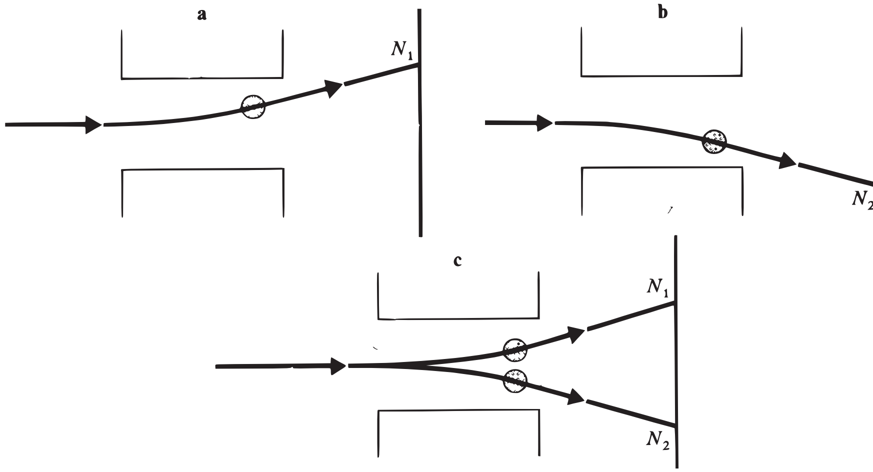


FIGURE 9 – *Lorsque le spin est dans l'état $|+\rangle$ (fig. a) ou $|-\rangle$ (fig. b), le centre du paquet d'ondes suit une trajectoire bien déterminée, calculable classiquement. Lorsque l'état de spin est une superposition linéaire de $|+\rangle$ et $|-\rangle$, le paquet d'ondes se scinde en deux parties et il n'est plus possible de dire que l'atome suit une trajectoire classique (bien que l'extension de chacun des paquets d'ondes soit très faible devant les dimensions caractéristiques du problème).*

des paquets d'ondes très petits devant toutes les dimensions du problème ; cela ne signifie pas forcément, comme nous allons le voir, que la particule elle-même suit une trajectoire classique.

Considérons en effet tout d'abord un atome d'argent qui pénètre dans l'appareil dans l'état initial de spin $|+\rangle$. La fonction d'onde qui décrit les degrés de liberté externes de cette particule est un paquet d'ondes d'extension très petite dont le centre va suivre la trajectoire classique de la Figure 9-a. De même, si l'atome d'argent entre dans l'état de spin $|-\rangle$, le centre du paquet d'ondes qui lui est associé suit la trajectoire classique de la Figure 9-b.

Si maintenant on considère un atome qui entre dans l'état de spin $|\psi\rangle$ de la formule (B-9), l'état initial qui lui correspond est une superposition linéaire, parfaitement définie, des deux états initiaux précédents. L'équation de Schrödinger étant linéaire, la fonction d'onde de la particule à un instant ultérieur (Figure 9-c) est une superposition linéaire des deux paquets d'ondes des Figures 9-a et 9-b. La particule a donc une certaine amplitude de probabilité de se trouver dans l'un ou l'autre de ces deux paquets d'ondes. On voit qu'elle ne suit nullement une trajectoire classique, contrairement à ce qui se passe pour les centres des deux paquets d'ondes. A l'arrivée sur l'écran, la fonction d'onde a des valeurs non nulles dans deux régions différentes très localisées autour des points N_1 et N_2. La particule pourra donc se manifester soit près de N_1 soit près de N_2 sans qu'on puisse prévoir à l'avance avec certitude en lequel de ces deux points.

Il faut bien noter que les deux paquets d'ondes de la Figure 9-c ne représentent pas deux particules différentes, mais une seule, dont la fonction d'onde comporte deux parties très localisées autour de deux points différents. Les deux paquets d'ondes ont

d'ailleurs une relation de phase bien définie puisqu'ils sont issus du même paquet d'ondes initial qui s'est scindé en deux sous l'effet du gradient de **B**. On pourrait les faire se recombiner pour former à nouveau un paquet d'ondes unique en supprimant l'écran (c'est-à-dire en n'effectuant pas la mesure) et en les soumettant à un nouveau gradient de champ opposé au premier.

B-3. Evolution d'un spin 1/2 dans un champ magnétique uniforme

B-3-a. Hamiltonien d'interaction et équation de Schrödinger

Considérons un atome d'argent plongé dans un champ magnétique *uniforme* $\mathbf{B}_0$, et choisissons l'axe Oz suivant $\mathbf{B}_0$. L'énergie potentielle classique du moment magnétique $\boldsymbol{\mathscr{M}} = \gamma \boldsymbol{\mathscr{S}}$ de cet atome est alors :

$$W = -\boldsymbol{\mathscr{M}} \cdot \mathbf{B}_0 = -M_z B_0 = -\gamma B_0 \mathscr{S}_z \tag{B-15}$$

où B_0 est le module du champ magnétique. Posons :

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \tag{B-16}$$

On voit facilement que ω_0 a les dimensions de l'inverse d'un temps, c'est-à-dire d'une pulsation.

Comme nous quantifions uniquement les degrés de liberté internes de la particule, $\mathscr{S}_z$ doit être remplacé par l'opérateur S_z, et l'énergie classique (B-15) devient un opérateur : c'est l'hamiltonien H qui décrit l'évolution du spin de l'atome dans le champ $\mathbf{B}_0$:

$$H = \omega_0 S_z \tag{B-17}$$

Comme cet opérateur est indépendant du temps, la résolution de l'équation de Schrödinger correspondante se ramène à celle de l'équation aux valeurs propres de H. On voit immédiatement que les vecteurs propres de H sont ceux de S_z :

$$\begin{aligned} H|+\rangle &= +\frac{\hbar\omega_0}{2}\,|+\rangle \\ H|-\rangle &= -\frac{\hbar\omega_0}{2}\,|-\rangle \end{aligned} \tag{B-18}$$

Il y a donc deux niveaux d'énergie, $E_+ = +\hbar\omega_0/2$ et $E_- = -\hbar\omega_0/2$ (Fig. 10). Leur séparation $\hbar\omega_0$ est proportionnelle au champ magnétique ; ils définissent une “fréquence de Bohr” unique :

$$\nu_{+-} = \frac{1}{h}(E_+ - E_-) = \frac{\omega_0}{2\pi} \tag{B-19}$$

Remarque:

(*i*) Si le champ $\mathbf{B}_0$ est parallèle au vecteur unitaire **u** d'angles polaires θ et φ, la relation (B-17) doit être remplacée par :

$$H = \omega_0 S_u \tag{B-20}$$

où $S_u = \mathbf{S}\,.\,\mathbf{u}$ est la composante de **S** le long de **u**.

(*ii*) Pour l'atome d'argent, γ est négatif ; ω_0 est donc, d'après (B-16), positif, ce qui explique la disposition des niveaux sur la Figure 10.

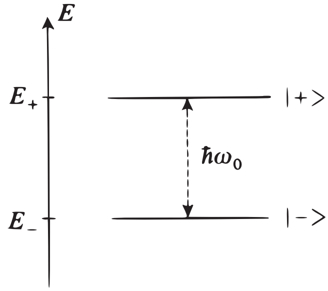


FIGURE *10 – Niveaux d'énergie d'un spin 1/2, de facteur gyromagnétique γ, placé dans un champ magnétique B_0 parallèle à Oz ; ω_0 est défini par $\omega_0 = -\gamma B_0$.*

B-3-b. Précession de Larmor

Supposons que, à l'instant $t = 0$, le spin soit dans l'état :

$$|\psi(0)\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-i\varphi/2}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{i\varphi/2}|-\rangle \tag{B-21}$$

(nous avons montré au § B-1-c qu'un état quelconque pouvait être mis sous cette forme). Pour calculer l'état $|\psi(t)\rangle$ à un instant $t > 0$ quelconque, nous appliquons la règle (D-54) donnée dans le Chapitre III. Dans l'expression (B-21), $|\psi(0)\rangle$ est déjà développé sur les états propres de l'hamiltonien, et l'on obtient donc :

$$|\psi(t)\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-i\frac{\varphi}{2}}\ \mathrm{e}^{-iE_+\frac{t}{\hbar}}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{i\frac{\varphi}{2}}\ \mathrm{e}^{-iE_-\frac{t}{\hbar}}|-\rangle \tag{B-22}$$

soit, en utilisant les valeurs de E_+ et E_- :

$$|\psi(t)\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-i(\varphi+\omega_0 t)/2}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{i(\varphi+\omega_0 t)/2}|-\rangle \tag{B-23}$$

La présence du champ magnétique $\mathbf{B}_0$ introduit donc un déphasage proportionnel au temps entre les coefficients affectés aux kets $|+\rangle$ et $|-\rangle$.

En comparant l'expression (B-23) de $|\psi(t)\rangle$ avec celle du ket propre $|+\rangle_u$ de l'observable $\mathbf{S}\cdot\mathbf{u}$ [formule (A-22a)], on voit que la direction $\mathbf{u}(t)$ suivant laquelle la composante du spin est $+\hbar/2$ avec certitude est définie par les angles polaires :

$$\begin{cases} \theta(t) = \theta \\ \varphi(t) = \varphi + \omega_0 t \end{cases} \tag{B-24}$$

L'angle entre $\mathbf{u}(t)$ et Oz (direction du champ magnétique $\mathbf{B}_0$) reste donc constant, mais $\mathbf{u}$(t) tourne autour de Oz à la vitesse angulaire ω_0 (proportionnelle au champ magnétique) : nous retrouvons donc en mécanique quantique le phénomène que nous avons décrit, pour un moment magnétique classique, au § A-1-b, et qui porte le nom de *précession de Larmor.*

Il est évident, d'après l'expression (B-17) de l'hamiltonien, que l'observable S_z est une constante du mouvement. On vérifie bien sur (B-23) que les probabilités d'obtenir $+\hbar/2$ ou $-\hbar/2$ dans une mesure de cette observable sont indépendantes du temps : le module de $\mathrm{e}^{\pm i(\varphi+\omega_0 t)/2}$ étant égal à 1, ces probabilités valent respectivement $\cos^2\theta/2$ et $\sin^2\theta/2$. La valeur moyenne de S_z est aussi indépendante du

temps :

$$\langle\psi(t)|S_z|\psi(t)\rangle = \frac{\hbar}{2}\cos\theta \tag{B-25}$$

Au contraire, S_x et S_y ne commutent pas avec H [il est facile de s'en assurer en utilisant les matrices représentatives de S_x, S_y et S_z données en (A-15), (A-16) et (A-17)]. Effectivement, les relations (B-14) deviennent ici :

$$\begin{aligned}\langle\psi(t)|S_x|\psi(t)\rangle &= \frac{\hbar}{2}\sin\theta\,\cos(\varphi+\omega_0 t)\\ \langle\psi(t)|S_y|\psi(t)\rangle &= \frac{\hbar}{2}\sin\theta\,\sin(\varphi+\omega_0 t)\end{aligned} \tag{B-26}$$

On retrouve dans ces expressions la fréquence de Bohr unique $\omega_0/2\pi$ du système. De plus, les valeurs moyennes de S_x, S_y et S_z se comportent comme le feraient les composantes d'un moment cinétique classique de module $\hbar/2$ qui serait animé du mouvement de précession de Larmor.

C. Etude générale des systèmes à deux niveaux

La simplicité des calculs présentés dans le § B tient au fait que l'espace des états n'a que deux dimensions.

Il existe de nombreux autres cas en physique que l'on peut, en première approximation, traiter de façon aussi simple. Considérons par exemple un système physique possédant deux états dont les énergies sont voisines et très différentes de celles de tous les autres états du système ; supposons que l'on cherche à évaluer l'effet d'une perturbation extérieure (ou d'interactions internes négligées jusque là) sur ces deux niveaux. Lorsque l'intensité de la perturbation est suffisamment faible, on peut montrer *(cf.* Chapitre XI) que son effet sur les deux niveaux se calcule en première approximation en ignorant tous les autres niveaux d'énergie du système. On peut alors effectuer tous les calculs dans un sous-espace à deux dimensions de l'espace des états.

Nous étudions dans ce § C certaines propriétés générales des systèmes à deux niveaux (qui ne sont pas forcément des spins 1/2). L'intérêt d'une telle étude est qu'elle permet de dégager, sur un modèle très simple du point de vue mathématique, des idées physiques générales et importantes (résonance quantique, oscillation entre deux niveaux, etc.).

C-1. Position du problème

C-1-a. Notations

Considérons un système physique dont l'espace des états est de dimension deux (comme nous l'avons déjà indiqué, il s'agit le plus souvent d'une approximation : dans certaines conditions, on peut se limiter à un sous-espace à deux dimensions de l'espace des états). Nous choisissons pour base le système des deux états propres $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ de l'hamiltonien H_0, de valeurs propres respectives E_1 et E_2 :

$$\begin{aligned}H_0|\varphi_1\rangle &= E_1\,|\varphi_1\rangle\\ H_0|\varphi_2\rangle &= E_2\,|\varphi_2\rangle\end{aligned} \tag{C-1}$$

Cette base est orthonormée :

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij} \quad ; \quad i,j = 1,2 \tag{C-2}$$

Supposons que l'on veuille tenir compte d'une perturbation extérieure ou d'interactions internes au système négligées initialement dans H_0. L'hamiltonien devient :

$$H = H_0 + W \tag{C-3}$$

Les états et valeurs propres de H seront désignés par $|\psi_\pm\rangle$ et $E_\pm$:

$$\begin{aligned} H|\psi_+\rangle &= E_+|\psi_+\rangle \\ H|\psi_-\rangle &= E_-|\psi_-\rangle \end{aligned} \tag{C-4}$$

H_0 est souvent appelé l'hamiltonien non perturbé, et W la perturbation, ou encore le couplage. On supposera ici que W ne dépend pas du temps. Dans la base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ des états propres de H_0 (appelés états non perturbés), W est représenté par une matrice hermitique :

$$(W) = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} \end{pmatrix} \tag{C-5}$$

W_{11} et W_{22} sont réels. De plus :

$$W_{12} = (W_{21})^* \tag{C-6}$$

En l'absence de couplage, E_1 et E_2 sont les énergies possibles du système, et les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont des états stationnaires (si l'on place le système dans l'un de ces deux états, il y demeure indéfiniment). Le problème consiste à évaluer les modifications qui apparaissent lorsqu'on introduit le couplage W.

C-1-b. Conséquences du couplage

α. E_1 et E_2 ne sont plus les énergies possibles du système

Une mesure de l'énergie du système ne peut donner comme résultat que l'une des deux valeurs propres E_+ et E_- de H, qui diffèrent en général de E_1 et E_2.

Le premier problème qui se pose consiste donc à calculer E_+ et E_- à partir de E_1, E_2 et des éléments de matrice W_{ij} de W : il s'agit d'étudier l'effet du couplage sur la position des niveaux d'énergie.

β. $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ ne sont plus des états stationnaires

$|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, n'étant pas en général états propres de l'hamiltonien total H, ne sont plus des états stationnaires. Si, par exemple, le système est à l'instant $t = 0$ dans l'état $|\varphi_1\rangle$, on a une certaine probabilité $\mathscr{P}_{12}(t)$ de.le trouver à l'instant t dans l'état $|\varphi_2\rangle$: W induit donc des transitions entre les deux états non perturbés, d'où le nom de "couplage" (entre $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$) donné à W.

Cet autre aspect, dynamique, de l'effet de W constitue le deuxième problème auquel nous nous intéresserons.

Remarque:

Dans le Complément C_{IV}, les deux problèmes que nous venons de poser sont abordés en introduisant la notion de spin fictif. On peut en effet montrer que l'hamiltonien H à diagonaliser a la même forme que celui d'un spin 1/2 plongé dans un champ magnétique statique $\mathbf{B}$, dont les composantes B_x, B_y et B_z s'expriment simplement en fonction de E_1, E_2 et des éléments de matrice W_{ij}. En d'autres termes, à tout système à deux niveaux (qui n'est pas forcément un spin 1/2), on peut associer un spin 1/2 (appelé spin fictif) plongé dans un champ statique $\mathbf{B}$ et décrit par un hamiltonien de forme identique. Tous les résultats relatifs aux systèmes à deux niveaux que nous allons établir dans ce paragraphe sont susceptibles d'une interprétation géométrique simple en termes de moment magnétique, de précession de Larmor, et des diverses notions introduites dans les §§ A et B de ce chapitre à propos du spin 1/2. Cette interprétation géométrique est développée dans le Complément C_{IV}.

C-2. Aspect statique : effet du couplage sur les états stationnaires du système

C-2-a. Expression des états propres et valeurs propres de H

Dans la base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2>\}$, la matrice représentant H s'écrit

$$(H) = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix} \tag{C-7}$$

La diagonalisation de la matrice (C-7) ne présente aucune difficulté (elle est faite en détail dans le Complément B_{IV}). On trouve pour les valeurs propres :

$$\begin{aligned} E_+ &= \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) + \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2} \\ E_- &= \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2} \end{aligned} \tag{C-8}$$

(on vérifie que, si $W = 0$, E_+ et E_- coïncident [5] avec E_1 et E_2). Quant aux vecteurs propres associés à E_+ et E_-, ils s'écrivent :

$$|\psi_+\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\, e^{-i\varphi/2}|\varphi_1\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\, e^{i\varphi/2}|\varphi_2\rangle \tag{C-9a}$$

$$|\psi_-\rangle = -\sin\frac{\theta}{2}\, e^{-i\varphi/2}|\varphi_1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\, e^{i\varphi/2}|\varphi_2\rangle \tag{C-9b}$$

où les angles θ et φ sont définis par :

$$\text{tg}\ \theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22}} \quad \text{avec :} \quad 0 \leq \theta < \pi \tag{C-10}$$

$$W_{21} = |W_{21}|\, e^{i\varphi} \tag{C-11}$$

5. Si $E_1 > E_2$, E_+ tend vers E_1 et E_- vers E_2 lorsque W tend vers zéro ; par contre, si $E_1 < E_2$, E_+ tend vers E_2 et E_- vers E_1.

C-2-b. Discussion physique

α. Représentation graphique de l'effet du couplage

Tous les effets intéressants que nous discuterons plus loin proviennent du fait que la perturbation W possède des éléments de matrice non diagonaux $W_{12} = W_{21}^*$ (si $W_{12} = 0$, les états propres de H sont les mêmes que ceux de H_0, les nouvelles valeurs propres étant simplement $E_1 + W_{11}$ et $E_2 + W_{22}$). Pour simplifier la discussion, nous supposerons donc à partir de maintenant que la matrice (W) est purement non diagonale, c'est-à-dire[6] que $W_{11} = W_{22} = 0$. Les formules (C-8) et (C-10) deviennent alors :

$$
\begin{aligned}
E_+ &= \frac{1}{2}(E_1 + E_2) + \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|W_{12}|^2} \\
E_- &= \frac{1}{2}(E_1 + E_2) - \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|W_{12}|^2}
\end{aligned}
\tag{C-12}
$$

$$
\text{tg } \theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1 + E_2} \qquad 0 \leq \theta < \pi \tag{C-13}
$$

Nous nous proposons maintenant d'étudier l'effet du couplage W sur les énergies E_+ et E_- en fonction des valeurs de E_1 et E_2. Supposons pour cela que W_{12} est fixé, et introduisons les deux paramètres :

$$
\begin{aligned}
E_m &= \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \\
\Delta &= \frac{1}{2}(E_1 - E_2)
\end{aligned}
\tag{C-14}
$$

On voit immédiatement sur (C-12) que les variations de E_+ et E_- en fonction de E_m sont extrêmement simples : changer E_m revient à déplacer l'origine sur l'axe des énergies. De plus, on peut vérifier sur (C-9a), (C-9b), (C-10) et (C-11) que les vecteurs $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ ne dépendent pas de E_m. Nous nous intéresserons donc uniquement à l'influence du paramètre Δ. Portons sur un même graphique, en fonction de Δ, les quatre énergies E_1, E_2, E_+ et E_-. On obtient ainsi pour E_1 et E_2 deux droites de pente $+1$ et -1 (représentées en tirets sur la Figure 11). En portant (C-14) dans (C-12), il vient :

$$
E_+ = E_m + \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \tag{C-15}
$$

$$
E_- = E_m - \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \tag{C-16}
$$

Lorsque Δ varie, E_+ et E_- décrivent les deux branches d'une hyperbole symétrique par rapport aux axes de coordonnées, admettant pour asymptotes les deux droites associées aux niveaux non perturbés, et dont les deux sommets sont distants de $2|W_{12}|$ (traits pleins de la Figure 11)[7]

---

6. Si W_{11} et W_{22} sont non nuls, il suffit pour en tenir compte de poser : $\widetilde{E}_1 = E_1 + W_{11}$, $\widetilde{E}_2 = E_2 + W_{22}$. Tous les résultats obtenus dans ce paragraphe demeurent alors valables à condition de remplacer E_1 et E_2 par $\widetilde{E}_1$ et $\widetilde{E}_2$.

7. On voit bien sur la Figure 11 pourquoi, lorsque $W \longrightarrow 0$:

$$
\begin{aligned}
&E_+ \longrightarrow E_1, E_- \longrightarrow E_2 \quad \text{si} \quad E_1 > E_2 \\
&E_+ \longrightarrow E_2, E_- \longrightarrow E_1 \quad \text{si} \quad E_1 < E_2.
\end{aligned}
$$

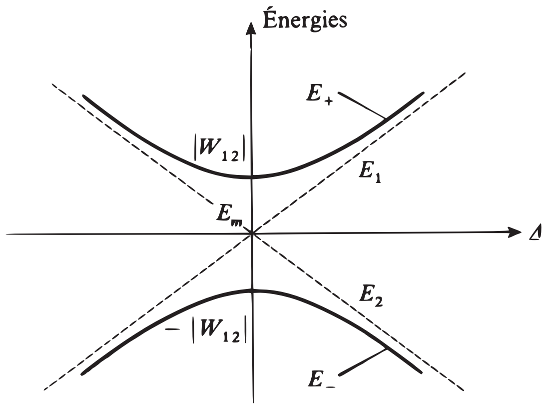


FIGURE *11 – Variations des énergies E_+ et E_- en fonction de la différence d'énergie $\Delta = (E_1 - E_2)/2$. En l'absence de couplage, les niveaux se croisent à l'origine (droites en traits tiretés). Sous l'effet du couplage non diagonal W, les deux niveaux perturbés "se repoussent" et l'on obtient un "anticroisement" : les courbes donnant E_+ et E_- en fonction de Δ sont des branches d'hyperbole (traits pleins de la figure) admettant les niveaux non perturbés pour asymptotes.*

β. *Effet du couplage sur la position des niveaux d'énergie*

En l'absence de couplage, les énergies E_1 et E_2 des deux niveaux "se croisent" pour $\Delta = 0$. Il ressort clairement de la Figure 11 que, sous l'effet du couplage, les niveaux "se repoussent", c'est-à-dire que les valeurs des énergies s'éloignent l'une de l'autre. Le diagramme en traits pleins de la Figure 11 est souvent appelé pour cette raison diagramme d'*anticroisement*.

D'autre part on voit que, quel que soit Δ, on a toujours :

$$|E_+ - E_-| > |E_1 - E_2|$$

On retrouve un résultat qui apparaît assez souvent dans d'autres domaines de la physique (par exemple dans la théorie des circuits électriques) : *le couplage écarte les fréquences propres.*

Près des asymptotes, c'est-à-dire pour $|\Delta| \gg |W_{12}|$, on peut écrire les formules (C-15) et (C-16) sous forme d'un développement limité en puissances de $|\frac{W_{12}}{\Delta}|$:

$$\begin{aligned} E_+ &= E_m + \Delta(1 + \frac{1}{2}|\frac{W_{12}}{\Delta}|^2 + ...) \\ E_- &= E_m - \Delta(1 + \frac{1}{2}|\frac{W_{12}}{\Delta}|^2 + ...) \end{aligned} \qquad \text{(C-17)}$$

En revanche, au centre de l'hyperbole, pour $E_2 = E_1$ ($\Delta = 0$), les formules (C-15) et (C-16) donnent :

$$\begin{aligned} E_+ &= \quad E_m + |W_{12}| \\ E_- &= \quad E_m - |W_{12}| \end{aligned} \qquad \text{(C-18)}$$

Donc, *l'effet du couplage est beaucoup plus important lorsque les deux niveaux non perturbés ont même énergie* : cet effet se fait alors sentir au premier ordre, comme cela apparaît en (C-18), alors qu'il ne commence à agir qu'au deuxième ordre lorsque $\Delta \gg |W_{12}|$ [formules (C-17)].

γ. *Effet du couplage sur les états propres*

La formule (C-13) devient, lorsqu'on utilise (C-14) :

$$\text{tg } \theta = \frac{|W_{12}|}{\Delta} \tag{C-19}$$

Il s'ensuit que, lorsque $\Delta \ll |W_{12}|$ (couplage fort), $\theta \simeq \pi/2$; par contre, pour $\Delta \gg |W_{12}|$ (couplage faible), $\theta \simeq 0$ (on suppose $\Delta \geq 0$).

Au centre de l'hyperbole, lorsque $E_2 = E_1$ ($\Delta = 0$), on a :

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\mathrm{e}^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + \mathrm{e}^{i\varphi/2} |\varphi_2\rangle \right] \\ |\psi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\mathrm{e}^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + \mathrm{e}^{i\varphi/2} |\varphi_2\rangle \right] \end{aligned} \tag{C-20}$$

alors que près des asymptotes (c'est-à-dire pour $\Delta \gg |W_{12}|$), il vient, au premier ordre en $|W_{12}|/\Delta$:

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \mathrm{e}^{-i\varphi/2} \left[|\varphi_1\rangle + \mathrm{e}^{i\varphi} \frac{|W_{12}|}{2\Delta} |\varphi_2\rangle + ... \right] \\ |\psi_-\rangle &= \mathrm{e}^{i\varphi/2} \left[|\varphi_2\rangle - \mathrm{e}^{-i\varphi} \frac{|W_{12}|}{2\Delta} |\varphi_1\rangle + ... \right] \end{aligned} \tag{C-21}$$

En d'autres termes, pour un couplage faible ($E_1 - E_2 \gg |W_{12}|$), les états perturbés sont très peu différents des états non perturbés : on voit en effet sur (C-21) qu'au facteur de phase global $\mathrm{e}^{-i\varphi/2}$ près, $|\psi_+\rangle$ est égal à l'état $|\varphi_1\rangle$ légèrement "contaminé" par une faible contribution de l'état $|\varphi_2\rangle$. Par contre, pour un couplage fort ($E_1 - E_2 \ll |W_{12}|$), les formules (C-20) indiquent que les états $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ sont très nettement différents des états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, puisqu'ils en sont des superpositions linéaires avec des coefficients de même module.

Ainsi, de même que les énergies, les états propres subissent des modifications importantes au voisinage du point de croisement des deux états nonperturbés.

C-2-c. Application importante : les phénomènes de résonance quantique

Lorsque $E_1 = E_2 = E_m$, la valeur propre correspondante de H_0 est deux fois dégénérée. Comme nous venons de le voir, le couplage W_{12} lève cette dégénérescence et, en particulier, donne naissance à un niveau dont l'énergie est abaissée de $|W_{12}|$. En d'autres termes, si l'état fondamental d'un système physique est doublement dégénéré (et suffisamment éloigné de tous les autres niveaux), tout couplage (purement non diagonal) entre les deux états correspondants abaisse l'énergie de l'état fondamental du système, qui devient ainsi plus stable.

Comme premier exemple de ce phénomène, on peut mentionner la stabilisation par résonance de la molécule de benzène C_6H_6. L'expérience indique que les six atomes de carbone sont situés aux sommets d'un hexagone régulier, et on

s'attend a priori à ce que l'état fondamental comporte trois doubles liaisons entre atomes de carbone voisins. Les Figures 12-a et 12-b représentent deux dispositions possibles de ces liaisons ; les noyaux étant supposés ici fixes du fait de leur masse élevée, les états électroniques $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ associés respectivement aux Figures 12-a et 12-b sont différents. Si la structure de la Figure 12-a était la seule possible, le niveau fondamental du système électronique aurait pour énergie $E_m = \langle\varphi_1|H|\varphi_1\rangle$, où H est l'hamiltonien des électrons dans le potentiel créé par les noyaux. Mais les liaisons peuvent aussi être disposées comme l'indique la Figure 12-b : par symétrie, on a évidemment $\langle\varphi_2|H|\varphi_2\rangle = \langle\varphi_1|H|\varphi_1\rangle$, et l'on pourrait conclure que le niveau fondamental de la molécule est doublement dégénéré. Cependant, l'élément de matrice non diagonal $\langle\varphi_2|H|\varphi_1\rangle$ de l'hamiltonien H n'est pas nul ; ce couplage entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ donne naissance à deux niveaux distincts, dont l'un a une énergie inférieure à E_m. La molécule de benzène est donc plus stable qu'on ne pourrait s'y attendre. De plus, dans son véritable état fondamental, la configuration de la molécule ne peut être représentée ni par la Figure 12-a, ni par la Figure 12-b : cet état est une superposition linéaire de $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ [les coefficients de cette superposition ayant, comme en (C-20), même module]. C'est ce que symbolise la double flèche de la Figure 12, couramment employée par les chimistes.

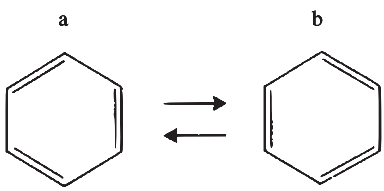


FIGURE *12 – Deux dispositions possibles des doubles liaisons dans une molécule de benzène.*

Un autre exemple est celui de la molécule (ionisée) H_2^+, constituée de deux protons p_1 et p_2 et d'un électron. Du fait de leur grande masse, on peut considérer les deux protons comme fixes ; appelons R leur distance, $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ les états où l'électron est localisé soit autour de p_1 soit autour de p_2, sa fonction d'onde étant celle d'un atome d'hydrogène qu'il formerait soit avec p_1 soit avec p_2 (Fig. 13). Comme plus haut, les éléments diagonaux $\langle\varphi_1|H|\varphi_1\rangle$ et $\langle\varphi_2|H|\varphi_2\rangle$ de l'hamiltonien sont égaux par raison de symétrie ; nous les noterons $E_m(R)$. Les deux états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ ne sont cependant pas des états stationnaires, car l'élément de matrice

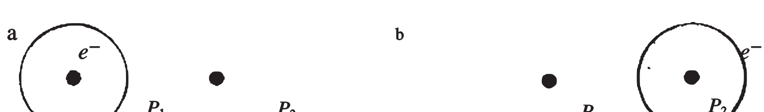


FIGURE *13 – Dans l'ion H_2^+, l'électron peut a priori être localisé soit autour du proton p_1 (fig. a), soit autour du proton p_2 (fig. b). Dans l'état fondamental de l'ion, la fonction d'onde de l'électron est une superposition linéaire des fonctions d'onde associées aux figures a et b ; sa probabilité de présence est symétrique par rapport au plan médiateur de p_1p_2.*

$\langle\varphi_1|H|\varphi_2\rangle$ n'est pas nul. Cette fois encore, on obtient un niveau d'énergie inférieure à $E_m(R)$ et, dans l'état fondamental, la fonction d'onde de l'électron est une combinaison linéaire de celles des Figures 13-a et 13-b ; l'électron n'est alors plus localisé uniquement autour de l'un des deux protons et c'est cette délocalisation qui, en abaissant son énergie potentielle, est responsable de la liaison chimique [8].

C-3. Aspect dynamique : oscillation du système entre les deux états non perturbés

C-3-a. Evolution du vecteur d'état

Soit :

$$|\psi(t)\rangle = a_1(t)|\varphi_1\rangle + a_2(t)|\varphi_2\rangle \tag{C-22}$$

le vecteur d'état du système à l'instant t. L'évolution de $|\psi(t)\rangle$ en présence du couplage W est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = (H_0 + W)|\psi(t)\rangle \tag{C-23}$$

Projetons cette équation sur les vecteurs de base $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$; nous obtenons, en utilisant (C-5) (où l'on a fait $W_{11} = W_{22} = 0$) et (C-22) :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_1(t) &= E_1\ a_1(t) + W_{12}\ a_2(t) \\ i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_2(t) &= W_{21}\ a_1(t) + E_2\ a_2(t) \end{aligned} \tag{C-24}$$

Si $|W_{12}| \neq 0$, ces équations constituent un système linéaire d'équations différentielles homogènes couplées. La méthode classique de résolution d'un tel système revient en fait à appliquer la règle (D-54) du Chapitre III : on cherche les vecteurs propres $|\psi_+\rangle$ (valeur propre E_+) et $|\psi_-\rangle$ (valeur propre E_-) de l'opérateur $H = H_0 + W$ [ses éléments de matrice sont les coefficients des équations (C-24)], et on décompose $|\psi(0)\rangle$ sur $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$:

$$|\psi(0)\rangle = \lambda|\psi_+\rangle + \mu|\psi_-\rangle \tag{C-25}$$

(où λ et μ sont fixés par les conditions initiales) ; on a alors :

$$|\psi(t)\rangle = \lambda\ \mathrm{e}^{-iE_+t/\hbar}|\psi_+\rangle + \mu\ \mathrm{e}^{-iE_-t/\hbar}|\psi_-\rangle \tag{C-26}$$

[ce qui permet d'obtenir $a_1(t)$ et $a_2(t)$ en projetant $|\psi(t)\rangle$ sur $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$].

On peut montrer qu'un système dont le vecteur d'état est le vecteur $|\psi(t)\rangle$ donné en (C-26) effectue une oscillation entre les deux états non perturbés $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$. Pour le voir, nous allons supposer que le système est à l'instant $t = 0$ dans l'état $|\varphi_1\rangle$:

$$|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle \tag{C-27}$$

et calculer la probabilité $\mathscr{P}_{12}(t)$ de le trouver à l'instant t dans l'état $|\varphi_2\rangle$.

8. Une étude plus approfondie de la molécule ionisée H_2^+ sera présentée dans le Complément $\mathrm{G_{XI}}$.

C-3-b. Calcul de $\mathscr{P}_{12}(t)$: formule de Rabi

Développons donc comme en (C-25) le ket $|\psi(0)\rangle$ donné en (C-27) sur la base $\{|\psi_+\rangle, |\psi_-\rangle\}$; en inversant les formules (C-9a) et (C-9b), nous obtenons :

$$|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle = \mathrm{e}^{i\varphi/2}\left[\cos\frac{\theta}{2}|\ \psi_+\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\ |\psi_-\rangle\right] \tag{C-28}$$

On en déduit, en utilisant (C-26) :

$$|\psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{i\varphi/2}\left[\cos\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-iE_+t/\hbar}|\psi_+\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-iE_-t/\hbar}|\psi_-\rangle\right] \tag{C-29}$$

L'amplitude de probabilité de trouver à l'instant t le système dans l'état $|\varphi_2\rangle$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_2|\psi(t)\rangle &= \mathrm{e}^{i\varphi/2}\left[\cos\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-iE_+t/\hbar}\langle\varphi_2|\psi_+\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-iE_-t/\hbar}\langle\varphi_2|\psi_-\rangle\right]\\ &= \mathrm{e}^{i\varphi/2}\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\ [\mathrm{e}^{-iE_+t/\hbar} - \mathrm{e}^{-iE_-t/\hbar}]\end{aligned} \tag{C-30}$$

ce qui permet de calculer $\mathscr{P}_{12}(t) = |\langle\varphi_2|\psi(t)\rangle|^2$. On trouve ainsi :

$$\begin{aligned}\mathscr{P}_{12}(t) &= \frac{1}{2}\sin^2\theta\left[1 - \cos\left(\frac{E_+ - E_-}{\hbar}t\right)\right]\\ &= \sin^2\theta\sin^2\left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar}t\right)\end{aligned} \tag{C-31}$$

soit, en utilisant les expressions (C-12) et (C-13) :

$$\mathscr{P}_{12}(t) = \frac{4|W_{12}|^2}{4|W_{12}|^2 + (E_1 - E_2)^2}\sin^2\left[\sqrt{4|W_{12}|^2 + (E_1 - E_2)^2}\ \frac{t}{2\hbar}\right] \tag{C-32}$$

La formule (C-32) est parfois désignée sous le nom de formule de Rabi.

C-3-c. Discussion physique

On constate sur (C-31) que $\mathscr{P}_{12}(t)$ oscille au cours du temps avec la fréquence $(E_+ - E_-)/h$, qui n'est autre que l'unique fréquence de Bohr du système. $\mathscr{P}_{12}(t)$ varie entre zéro et une valeur maximale égale d'après (C-31) à $\sin^2\theta$, et atteinte pour toutes les valeurs de t telles que $t = (2k+1)\pi\hbar/(E_+ - E_-)$, avec $k = 0, 1, 2,$ ... (Fig. 14).

La fréquence d'oscillation $(E_+ - E_-)/h$ ainsi que la valeur maximale $\sin^2\theta$ de $\mathscr{P}_{12}(t)$ sont des fonctions de $|W_{12}|$ et $E_1 - E_2$, dont nous allons maintenant indiquer les caractéristiques essentielles.

Lorsque $E_1 = E_2$, $(E_+ - E_-)/h$ est égal à $2|W_{12}|/h$, et $\sin^2\theta$ prend sa valeur la plus grande possible, c'est-à-dire 1 : à certains instants, $t = (2k+1)\pi\hbar/2|W_{12}|$, le système (parti de l'état $|\varphi_1\rangle$) est dans l'état $|\varphi_2\rangle$. Donc, tout couplage entre deux états de même énergie fait osciller complètement le système d'un état à l'autre avec une fréquence proportionnelle au couplage[9].

9. Le même phénomène se retrouve dans d'autres domaines de la physique. Considérons par exemple deux pendules identiques (1) et (2) de même fréquence, suspendus à un même support. Supposons qu'à l'instant $t = 0$, on lance le pendule (1) seul ; par suite du couplage assuré par le support commun, on sait (*cf.* Complément $\mathrm{H_V}$) qu'au bout d'un certain temps (d'autant plus court que le couplage est plus fort) on aboutira à la situation complémentaire où le pendule (2) oscille seul avec l'amplitude initiale du pendule (1), et ainsi de suite...

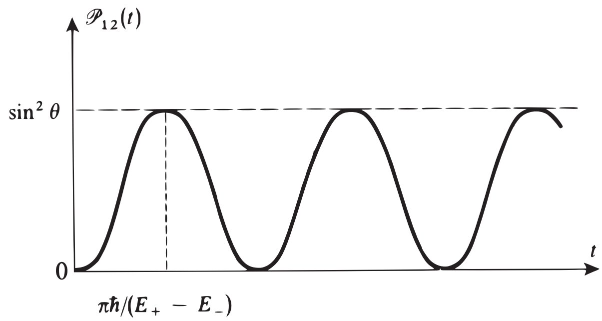


FIGURE *14* – *Variations en fonction du temps de la probabilité $\mathscr{P}_{12}(t)$ de trouver le système dans l'état $|\varphi_2\rangle$ alors qu'il était initialement dans l'état $|\varphi_1\rangle$. Lorsque les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ ont même énergie non perturbée, la probabilité $\mathscr{P}_{12}(t)$ peut atteindre la valeur* 1.

Lorsque $E_1 - E_2$ croît, $(E_+ - E_-)/h$ augmente, alors que $\sin^2\theta$ diminue. Pour un couplage faible ($E_1 - E_2 \gg |W_{12}|$), $E_+ - E_-$ diffère très peu de $E_1 - E_2$, et $\sin^2\theta$ devient très petit. Ce dernier résultat n'est pas surprenant car, dans le cas d'un couplage faible, l'état $|\varphi_1\rangle$ est très voisin de l'état stationnaire $|\psi_+\rangle$ [*cf.* relations (C-21)] : le système, parti de l'état $|\varphi_1\rangle$, n'évoluera donc que très peu au cours du temps.

C-3-d. Exemple concret d'oscillation entre deux états

Revenons à l'exemple de la molécule H_2^+, et supposons qu'à un certain instant l'électron soit localisé autour du proton p_1 : il est par exemple dans l'état représenté sur la Figure 13-a. D'après les résultats du paragraphe précédent, on sait qu'il va osciller entre les deux protons avec une fréquence égale à la fréquence de Bohr associée aux deux états stationnaires $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ de la molécule. A cette oscillation de l'électron entre les deux états représentés dans les Figures 13-a et 13-b, correspond une oscillation de la valeur moyenne du moment dipolaire électrique de la molécule (le moment dipolaire est non nul quand l'électron est localisé autour de l'un des deux protons, et change de signe suivant qu'il s'agit de p_1, ou p_2). On voit ainsi concrètement comment, lorsque la molécule n'est pas dans un état stationnaire, il peut apparaître un moment dipolaire électrique oscillant. On sait qu'un tel dipôle oscillant est susceptible d'échanger de l'énergie avec une onde électromagnétique de même fréquence ; par suite, cette fréquence doit apparaître dans le spectre d'absorption et d'émission de l'ion H_2^+.

D'autres exemples d'oscillations entre deux états sont discutés dans les Compléments $\mathrm{F_{IV}}$, $\mathrm{G_{IV}}$ et $\mathrm{H_{IV}}$.

Références et conseils de lecture :

Expérience de Stem et Gerlach : article original (3.8) ; Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Chap. X ; Eisberg et Resnick (1.3), § 8-3 ; Bohm (5.1), §§ 22-5 et 22-6 ; Frisch (3.13).

Système à deux niveaux : Feynman III (1.2), Chap. 6, 10 et 11 ; Valentin (16.1), Annexe XII (système $K_0 - \overline{K}_0$) ; Allen et Eberly (15.8), en particulier le Chapitre 3.

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE IV

A_{IV} : LES MATRICES DE PAULI **B_{IV} : DIAGONALISATION D'UNE MATRICE HERMITIQUE 2×2**	Etudes techniques des matrices 2×2 ; simple, et important pour la résolution de nombreux problèmes en mécanique quantique.
C_{IV} : SPIN FICTIF ASSOCIÉ À UN SYSTÈME À DEUX NIVEAUX	Etablit le lien étroit qui existe entre les §§ B et C du Chapitre IV ; fournit une interprétation géométrique simple des propriétés des systèmes à deux niveaux (facile, mais pas indispensable pour la suite).
D_{IV} : SYSTÈMES DE DEUX SPINS $1/2$	Illustration simple du produit tensoriel et des postulats (peut être considéré comme un ensemble d'exercices corrrigés).
E_{IV} : MATRICE DENSITÉ D'UN SPIN $1/2$	Illustration, sur les cas d'un spin 1/2, des notions introduites dans le Complément E_{III}.
F_{IV} : SPIN $1/2$ DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE STATIQUE ET UN CHAMP TOURNANT : RÉSONANCE MAGNÉTIQUE	Etude d'un phénomène physique très important, en particulier par ses nombreuses applications : la résonance magnétique. Peut être étudié plus tard.
G_{IV} : ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'AMMONIAC AU MOYEN D'UN MODÈLE SIMPLE	Exemple de système physique dont l'étude peut être ramenée, en première approximation, à celle d'un système à deux niveaux ; difficulté moyenne.
H_{IV} : EFFETS DU COUPLAGE ENTRE UN ÉTAT STABLE ET UN ÉTAT INSTABLE	Etude de l'influence d'un couplage entre deux niveaux de durées de vie différentes ; facile, mais nécessite les notions introduites dans le Complément K_{III}.
J_{IV} : EXERCICES	

Complément A_{IV}

Les matrices de Pauli

Nous avons donné, dans le § A-2 du Chapitre IV, les matrices représentant les trois composantes S_x, S_y et S_z d'un spin S, dans la base $|+\rangle, |-\rangle$ (vecteurs propres de S_z). Il est souvent commode, en mécanique quantique, d'introduire l'opérateur sans dimension σ, proportionnel à $\mathbf{S}$, et donné par :

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\,\boldsymbol{\sigma} \tag{1}$$

Les matrices représentant, dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, les trois composantes de σ sont appelées “matrices de Pauli”.

1. Définition ; valeurs propres et vecteurs propres

Reportons-nous aux équations (A-15), (A-16) et (A-17) du Chapitre IV ; en utilisant (1), on voit que la définition des matrices de Pauli est :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2}$$

Ce sont des matrices hermitiques, qui ont toutes trois la même équation caractéristique :

$$\lambda^2 - 1 = 0 \tag{3}$$

Les valeurs propres de σ_x, σ_y et σ_z sont donc :

$$\lambda = \pm 1 \tag{4}$$

et nous retrouvons bien le fait que celles de S_x, S_y et S_z sont $\pm\hbar/2$.

On obtient facilement, à partir de la définition (2), les vecteurs propres de σ_x, σ_y et σ_z, qui sont les mêmes respectivement que ceux de S_x, S_y et S_z déjà introduits dans le § A-2 du Chapitre IV :

$$\begin{aligned} \sigma_x|\pm\rangle_x &= \pm|\pm\rangle_x \\ \sigma_y|\pm\rangle_y &= \pm|\pm\rangle_y \\ \sigma_z|\pm\rangle &= \pm|\pm\rangle \end{aligned} \tag{5}$$

avec :

$$|\pm\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[|+\rangle \pm |-\rangle]$$
$$|\pm\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[|+\rangle \pm i|-\rangle] \tag{6}$$

2. Propriétés simples

On voit facilement sur la définition (2) que les matrices de Pauli vérifient les égalités :

$$\text{Det}(\sigma_j) = -1 \quad j = x, y \quad \text{ou} \quad z \tag{7}$$
$$\text{Tr}(\sigma_j) = 0 \tag{8}$$
$$(\sigma_x^2) = (\sigma_y^2) = (\sigma_z^2) = I \quad (\text{ où } I \text{ est la matrice unité } 2\times 2) \tag{9}$$
$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z \tag{10}$$

ainsi que les équations qui se déduisent de (10) par permutation circulaire de x, y et z.

Les équations (9) et (10) sont parfois condensées sous la forme :

$$\sigma_j\sigma_k = i\sum_l \varepsilon_{jkl}\ \sigma_l + \delta_{jk}\ I \tag{11}$$

où ε_{jkl} est antisymétrique par rapport à l'échange de deux quelconques de ses indices, et vaut :

$$\varepsilon_{jkl} = \begin{cases} 0 & \text{si} \quad \text{les indices } \ j,k,l \ \text{ ne sont pas tous différents} \\ 1 & \text{si} \quad j,k,l \ \text{ est une permutation paire de } \ x,y,z \\ -1 & \text{si} \quad j,k,l \ \text{ est une permutation impaire de } \ x,y,z \end{cases} \tag{12}$$

De (10), on tire immédiatement :

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \tag{13}$$

(ainsi que les égalités obtenues par permutation circulaire), ce qui donne :

$$\begin{aligned} &[S_x, S_y] = i\hbar S_z \\ &[S_y, S_z] = i\hbar S_x \\ &[S_z, S_x] = i\hbar S_y \end{aligned} \tag{14}$$

Nous verrons plus loin (*cf.* Chap. VI) que les équations (14) sont caractéristiques d'un moment cinétique.

On voit également sur (10) que :

$$\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0 \tag{15}$$

(on dit que les matrices σ_i anticommutent entre elles), et que, compte tenu de (9) :

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i\ I \tag{16}$$

Signalons enfin une identité qui est parfois utile en mécanique quantique. Si **A** et **B** désignent deux vecteurs dont les composantes sont des nombres (ou même des opérateurs commutant avec tous les opérateurs qui agissent dans l'espace à deux dimensions des états du spin) :

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}\ I + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \tag{17}$$

En effet, en utilisant la formule (11) et le fait que **A** et **B** commutent avec $\boldsymbol{\sigma}$, on peut écrire :

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) &= \sum_{j,k} \sigma_j A_j\ \sigma_k B_k \\ &= \sum_{j,k} A_j B_k \left[\sum_l \varepsilon_{jkl}\ \sigma_l + \delta_{jk} I\right] \\ &= i \sum_l \sigma_l \left[\sum_{j,k} \varepsilon_{jkl}\ A_j B_k\right] + \sum_j A_j B_j\ I \end{aligned} \tag{18}$$

On reconnaît, dans le deuxième terme, le produit scalaire $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$; d'autre part, on voit facilement d'après (12) que $\sum_{j,k} \varepsilon_{jkl} A_j B_k$ n'est autre que la composante l du produit vectoriel $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$, ce qui démontre (17). Notons que, si **A** et **B** ne commutent pas entre eux, ils doivent apparaître dans le même ordre aux deux membres de l'identité.

3. Une base commode de l'espace des matrices 2×2

Considérons une matrice 2×2 quelconque :

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \tag{19}$$

On peut toujours l'écrire comme une combinaison linéaire des quatre matrices :

$$I,\ \sigma_x,\ \sigma_y,\ \sigma_z \tag{20}$$

En effet, on vérifie immédiatement, en utilisant (2), que :

$$M = \frac{m_{11} + m_{22}}{2} I + \frac{m_{11} - m_{22}}{2} \sigma_z + \frac{m_{12} + m_{21}}{2} \sigma_x + i \frac{m_{12} - m_{21}}{2} \sigma_y \tag{21}$$

Donc, toute matrice 2×2 peut être mise sous la forme :

$$M = a_0\ I + \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma} \tag{22}$$

où les coefficients a_0, a_x, a_y et a_z sont des nombres complexes.

En comparant (21) et (22), on voit que M est hermitique si et seulement si les coefficients a_0 et $\mathbf{a}$ sont réels. On peut exprimer formellement ces coefficients à

partir de la matrice M de la façon suivante :

$$a_0 = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\{M\} \tag{23a}$$

$$\mathbf{a} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\{M\boldsymbol{\sigma}\} \tag{23b}$$

Ces relations se démontrent aisément à partir de (8), (9) et (10).

Complément B_{IV}

Diagonalisation d'une matrice hermitique 2×2

1. Introduction

Il est très courant en mécanique quantique que l'on ait à diagonaliser des matrices 2×2. Lorsqu'on a besoin uniquement des valeurs propres, il est très facile de résoudre l'équation caractéristique, puisqu'elle est du deuxième degré. En principe, le calcul des vecteurs propres normés est lui aussi extrêmement simple ; cependant, s'il est entrepris maladroitement, il peut conduire à des expressions inutilement compliquées et peu maniables.

Le but de ce complément est de présenter une méthode de calcul simple, applicable dans tous les cas. Après avoir changé d'origine pour le repérage des valeurs propres, on introduit des angles θ et φ, définis à partir des éléments de matrice, qui permettent d'écrire les vecteurs propres normés sous une forme simple et maniable. L'introduction des angles θ et φ présente également un intérêt sur le plan physique : nous verrons en effet dans le Complément C_{IV} qu'on peut leur attribuer une signification physique intéressante pour l'étude des systèmes à deux niveaux.

2. Changement d'origine pour le repérage des valeurs propres

Considérons la matrice hermitique :

$$(H) = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \tag{1}$$

H_{11} et H_{22} sont réels. De plus :

$$H_{12} = H_{21}^* \tag{2}$$

La matrice (H) représente donc, dans une base orthonormée $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$, un certain opérateur hermitique H [1].

On peut, en faisant apparaître la demi-somme et la demi-différence des éléments diagonaux H_{11} et H_{22}, écrire (H) de la façon suivante :

$$(H) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(H_{11}+H_{22}) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(H_{11}+H_{22}) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(H_{11}-H_{22}) & H_{12} \\ H_{21} & -\frac{1}{2}(H_{11}-H_{22}) \end{pmatrix} \tag{3}$$

Il s'ensuit que l'opérateur H lui-même peut être décomposé en :

$$H = \frac{1}{2}(H_{11}+H_{22})\mathbb{1} + \frac{1}{2}(H_{11}-H_{22})K \tag{4}$$

où $\mathbb{1}$ est l'opérateur identité et K l'opérateur hermique représenté, dans la base $\{|\varphi_1\langle, |\varphi_2\rangle\}$, par la matrice :

$$(K) = \begin{pmatrix} 1 & \dfrac{2H_{12}}{H_{11}-H_{22}} \\ \dfrac{2H_{21}}{H_{11}-H_{22}} & -1 \end{pmatrix} \tag{5}$$

On voit clairement sur (4) que H et K ont mêmes vecteurs propres. Soient $|\psi_\pm\rangle$ ces vecteurs propres, $E_\pm$ et $\kappa_\pm$ les valeurs propres correspondantes pour H et K :

$$H|\psi_\pm\rangle = E_\pm|\psi_\pm\rangle \tag{6}$$

$$K|\psi_\pm\rangle = \kappa_\pm|\psi_\pm\rangle \tag{7}$$

De (4), on tire immédiatement que :

$$E_\pm = \frac{1}{2}(H_{11}+H_{22}) + \frac{1}{2}(H_{11}-H_{22})\kappa_\pm \tag{8}$$

Finalement, la première matrice figurant au second membre de (3) joue un rôle peu important : on pourrait la faire disparaître en repérant les valeurs propres par rapport à la nouvelle[2] origine $(H_{11}+H_{22})/2$.

1. Nous utilisons la lettre H car l'opérateur hermitique que l'on cherche à diagonaliser est souvent un hamiltonien. Toutefois, les calculs présentés dans ce complément s'appliquent évidemment à n'importe quelle matrice hermitique 2×2.

2. Cette nouvelle origine est d'ailleurs la même quelle que soit la base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ choisie au départ. En effet $H_{11}+H_{22} = \text{Tr}(H)$ est invariante dans un changement de base orthonormée.

3. Calcul des valeurs propres et vecteurs propres

3-a. Angles θ et φ

Soient θ et φ les angles définis à partir des éléments de matrice H_{ij} par :

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2|H_{21}|}{H_{11} - H_{22}} \qquad \text{avec} \quad 0 \leq \theta < \pi \tag{9}$$

$$H_{21} = |H_{21}|\, \mathrm{e}^{i\varphi} \qquad \text{avec} \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \tag{10}$$

L'angle φ est l'argument du nombre complexe H_{21} ; d'après (2), on a $|H_{12}| = |H_{21}|$ et :

$$H_{12} = |H_{12}|\, \mathrm{e}^{-i\varphi} \tag{11}$$

Si l'on utilise (9), (10) et (11), la matrice (K) devient :

$$(K) = \begin{pmatrix} 1 & \operatorname{tg}\theta\, \mathrm{e}^{-i\varphi} \\ \operatorname{tg}\theta\, \mathrm{e}^{i\varphi} & -1 \end{pmatrix} \tag{12}$$

3-b. Valeurs propres de K

L'équation caractéristique de la matrice (12) :

$$\operatorname{Det}[(K) - \kappa I] = \kappa^2 - 1 - \operatorname{tg}^2\theta = 0 \tag{13}$$

donne immédiatement les valeurs propres κ_+ et κ_- de (K) :

$$\kappa_+ = +\frac{1}{\cos\theta} \tag{14a}$$

$$\kappa_- = -\frac{1}{\cos\theta} \tag{14b}$$

On vérifie qu'elles sont bien réelles (propriété d'une matrice hermitique, *cf.* § D-2-a du Chapitre II). Si l'on veut exprimer $1/\cos\theta$ en fonction des H_{ij} il suffit d'utiliser (9) et de remarquer que $\cos\theta$ et $\operatorname{tg}\theta$ ont même signe puisque $0 \leq \theta < \pi$:

$$\frac{1}{\cos\theta} = \frac{\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}}{H_{11} - H_{22}} \tag{15}$$

3-c. Valeurs propres de H

En utilisant (8), (14) et (15), on obtient immédiatement :

$$E_+ = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) + \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \tag{16a}$$

$$E_- = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \tag{16b}$$

Remarques:

(i) Comme nous l'avons déjà noté, les valeurs propres (16) peuvent être obtenues facilement à partir de l'équation caractéristique de la matrice (H). Si l'on se contente des valeurs propres de (H), il n'est donc pas nécessaire d'introduire comme nous l'avons fait ici les angles θ et φ. Par contre, nous verrons au paragraphe suivant que cette méthode est très pratique lorsqu'on doit utiliser les vecteurs propres normés de H.

(ii) On vérifie immédiatement à partir des formules (16) que :

$$E_+ + E_- = H_{11} + H_{22} = \mathrm{Tr}(H) \tag{17}$$

$$E_+ E_- = H_{11} H_{22} - |H_{l2}|^2 = \mathrm{Det}(H) \tag{18}$$

(iii) Pour avoir $E_+ = E_-$, il faut que $(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2 = 0$, c'est-à-dire : $H_{11} = H_{22}$ et $H_{12} = H_{21} = 0$. Une matrice hermitique 2×2 à spectre dégénéré est donc forcément proportionnelle à la matrice unité.

3-d. Vecteurs propres normés de H

Soient a et b les composantes de $|\psi_+\rangle$ sur $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$. D'après (7), (12) et (14a), elles doivent vérifier :

$$\begin{pmatrix} 1 & \mathrm{tg}\theta\ \mathrm{e}^{-i\varphi} \\ \mathrm{tg}\theta\ \mathrm{e}^{i\varphi} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{1}{\cos\theta} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \tag{19}$$

d'où l'on tire :

$$\left(1 - \frac{1}{\cos\theta}\right) a + \mathrm{tg}\,\theta \mathrm{e}^{-i\varphi} b = 0 \tag{20}$$

c'est-à-dire encore :

$$-\left(\sin\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{i\varphi/2}\right) a + \left(\cos\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-i\varphi/2}\right) b = 0 \tag{21}$$

Le vecteur propre normé $|\psi_+\rangle$ peut donc s'écrire :

$$|\psi_+\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-i\varphi/2}|\varphi_1\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{i\varphi/2}|\varphi_2\rangle \tag{22}$$

Un calcul analogue donnerait :

$$|\psi_-\rangle = -\sin\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-i\varphi/2}|\varphi_1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{i\varphi/2}|\varphi_2\rangle \tag{23}$$

On vérifie bien que $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ sont orthogonaux.

Remarque:

Alors que les fonctions trigonométriques de l'angle θ s'expriment assez simplement à partir des éléments de matrice H_{ij} [voir par exemple les formules (9) et (15)], il n'en est pas de même pour celles de l'angle $\theta/2$. Par conséquent, les formules (22) et (23) donnant les vecteurs propres normés $|\psi_+\rangle$ et

$|\psi_-\rangle$ sont compliquées lorsqu'on remplace $\cos\theta/2$ et $\sin\theta/2$ par leur expression en fonction des H_{ij} ; elles sont alors très peu commodes. Il vaut mieux utiliser directement les expressions (22) et (23) et garder les fonctions $\cos\theta/2$ et $\sin\theta/2$ tout au long du calcul qui a nécessité la connaissance des vecteurs propres normés de H. Il se trouve d'ailleurs souvent que le résultat final du calcul ne fait plus intervenir que les fonctions de l'angle θ (voir par exemple le calcul du § C-3-b du Chapitre IV) et s'exprime par suite simplement en fonction des H_{ij}. Les expressions (22) et (23) ont alors permis de mener les calculs intermédiaires de façon élégante, en évitant des expressions compliquées qui s'imposent d'autant moins que le résultat final est plus simple. C'est là l'avantage de la méthode présentée dans ce complément ; un autre avantage, d'ordre physique, apparaîtra dans le complément suivant.

Complément C_{IV}

Spin fictif 1/2 associé à un système à deux niveaux

1. Introduction

Considérons un système à deux niveaux dont l'hamiltonien H est représenté, dans une base orthonormée $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$, par la matrice hermitique (H) [formule (1) du Complément B_{IV} [1]. Si nous prenons $(H_{11} + H_{22})/2$ comme nouvelle origine des énergies, la matrice (H) devient :

$$(H) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) & H_{12} \\ H_{21} & -\frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) \end{pmatrix} \tag{1}$$

Bien que le système à deux niveaux considéré ne soit pas forcément un spin 1/2, on peut toujours lui associer un spin 1/2 dont l'hamiltonien H est représenté, dans la base $|+\rangle, |-\rangle$ des états propres de la composante S_z de ce spin, par la même matrice (H). Nous allons voir qu'on peut alors interpréter (H) comme décrivant l'énergie d'interaction de ce "spin fictif" avec un champ magnétique statique $\mathbf{B}$, dont la direction et le module sont reliés très simplement aux paramètres introduits dans le complément précédent lors de la diagonalisation de (H). Il est ainsi possible de donner une signification physique simple à ces paramètres.

De plus, si l'hamiltonien H apparaît comme la somme $H = H_0 + W$ de deux opérateurs, nous allons voir qu'on peut associer à H, H_0 et W trois champs magnétiques, $\mathbf{B}$, $\mathbf{B}_0$ et $\mathbf{b}$, tels que $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{b}$: l'introduction du couplage W revient, en termes de spin fictif, à ajouter le champ $\mathbf{b}$ à $\mathbf{B}_0$. Nous montrerons que ce point de vue permet d'interpréter très simplement les différents effets étudiés au § C du Chapitre IV.

2. Interprétation de l'hamiltonien en termes de spin fictif

Nous avons vu dans le Chapitre IV que l'hamiltonien H de couplage entre un spin 1/2 et un champ magnétique $\mathbf{B}$, de composantes B_x, B_y, B_z, s'écrit :

$$\widetilde{H} = -\gamma \mathbf{B}.\mathbf{S} = -\gamma(B_x S_x + B_y S_y + B_z S_z) \tag{2}$$

1. Nous utilisons des notations identiques à celles du Complément B_{IV} et du Chapitre IV.

Pour calculer la matrice associée à cet opérateur, il suffit de reporter dans cette égalité les matrices associées à S_x, S_y, S_z [Chap. IV, relations (A-15), (A-16), (A-17)], ce qui donne immédiatement :

$$(\widetilde{H}) = -\frac{\gamma\hbar}{2}\begin{pmatrix} B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_z \end{pmatrix} \tag{3}$$

Donc, pour identifier la matrice (1) avec $(\widetilde{H})$, il suffit de prendre un “champ fictif” **B** défini par :

$$\begin{cases} B_x = -\dfrac{2}{\gamma\hbar}\,\mathrm{Re}(H_{12}) \\ B_y = \dfrac{2}{\gamma\hbar}\,\mathrm{Im}(H_{12}) \\ B_z = \dfrac{1}{\gamma\hbar}(H_{22} - H_{11}) \end{cases} \tag{4}$$

Notons que le module $B_\perp$ de la projection $\mathbf{B}_\perp$ de **B** sur le plan xOy vaut alors :

$$B_\perp = \frac{2}{\hbar}\left|\frac{H_{12}}{\gamma}\right| \tag{5}$$

D'après les formules (9) et (10) du Complément B_{IV}, les angles θ et φ associés à la matrice $(H) = (\widetilde{H})$ écrite en (3) sont donnés par :

$$\begin{cases} \mathrm{tg}\,\theta = \dfrac{|\gamma B_\perp|}{-\gamma B_z} & 0 \leq \theta < \pi \\ -\gamma(B_x + iB_y) = |\gamma B_\perp| \mathrm{e}^{i\varphi} & 0 \leq \theta < 2\pi \end{cases} \tag{6}$$

Le facteur gyromagnétique γ est ici un simple intermédiaire de calcul et peut a priori avoir une valeur quelconque ; si l'on convient de prendre γ négatif, les égalités (6) montrent que les angles θ et φ associés à la matrice (H) sont simplement les angles polaires de la direction du champ **B** (si l'on avait pris γ positif, ce serait la direction opposée).

Pour finir, on voit qu'on peut oublier le système à deux niveaux dont nous sommes partis et considérer que la matrice (H) représente, dans la base des états propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$ de S_z, l'hamiltonien $\widetilde{H}$ d'un spin 1/2 placé dans un champ **B** dont les composantes sont données par (4) ; $\widetilde{H}$ s'écrit encore :

$$\widetilde{H} = \omega S_u$$

S_u étant l'opérateur $\mathbf{S}.\mathbf{u}$ décrivant la composante du spin le long de la direction **u** d'angles polaires θ et φ, et ω la pulsation de Larmor :

$$\omega = |\gamma||\mathbf{B}| \tag{7}$$

Le tableau qui suit résume les diverses correspondances entre le système à deux niveaux et le spin fictif 1/2 associé.

Système à deux niveaux		Spin fictif 1/2
$\|\varphi_1\rangle$	$\longleftrightarrow$	$\|+\rangle$
$\|\varphi_2\rangle$	$\longleftrightarrow$	$\|-\rangle$
$\|\psi_+\rangle$	$\longleftrightarrow$	$\|+\rangle_u$
$\|\psi_-\rangle$	$\longleftrightarrow$	$\|-\rangle_u$
$E_+ - E_-$	$\longleftrightarrow$	$\hbar\omega$
Angles θ et φ introduits en $\mathrm{B_{IV}}$	$\longleftrightarrow$	Angles polaires du champ fictif **B**
$H_{11} - H_{22}$	$\longleftrightarrow$	$-\gamma\hbar B_z$
$\|H_{21}\|$	$\longleftrightarrow$	$-\gamma\hbar B_\perp/2$

3. Interprétation géométrique des divers effets discutés au paragraphe C du Chapitre IV

3-a. Champs magnétiques fictifs associés à H_0, W et H

Supposons, comme dans le § C du Chapitre IV, que H se présente sous la forme d'une somme de deux termes :

$$H = H_0 + W \tag{8}$$

Dans la base $\{|\varphi_1\rangle,\ |\varphi_2\rangle\}$, l'hamiltonien non perturbé H_0 est représenté par une matrice diagonale qui, avec un choix convenable du zéro d'énergie, s'écrit :

$$H_0 = \begin{pmatrix} \dfrac{E_1 - E_2}{2} & 0 \\ 0 & -\dfrac{E_1 - E_2}{2} \end{pmatrix} \tag{9}$$

Quant au couplage W, nous supposons, comme au § C du Chapitre IV, qu'il est purement non diagonal :

$$(W) = \begin{pmatrix} 0 & W_{12} \\ W_{12} & 0 \end{pmatrix} \tag{10}$$

L'étude du paragraphe précédent permet alors d'associer à (H_0) et (W) deux champs $\mathbf{B}_0$ et $\mathbf{b}$ tels que [*cf.* formules (4) et (5)] :

$$\begin{cases} B_{0z} = \dfrac{E_2 - E_1}{\gamma\hbar} \\ B_{0\perp} = 0 \end{cases} \tag{11}$$

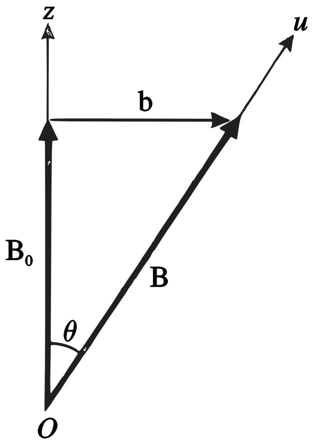


FIGURE *1 – Disposition relative des champs fictifs ;* $\mathbf{B}_0$ *est associé à* H_0, $\mathbf{b}$ *à* W, *et* $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{b}$ *à l'hamiltonien total* $H = H_0 + W$.

$$\begin{cases} b_z = 0 \\ b_\perp = \dfrac{2}{\hbar}\left|\dfrac{W_{12}}{\gamma}\right| \end{cases} \tag{12}$$

$\mathbf{B}_0$ est donc parallèle à Oz et proportionnel à $(E_1 - E_2)/2$; $\mathbf{b}$ est perpendiculaire à Oz et proportionnel à $|W_{12}|$. Comme $(H) = (H)_0 + (W)$, le champ $\mathbf{B}$ associé à l'hamiltonien total est la somme vectorielle de $\mathbf{B}_0$ et $\mathbf{b}$:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{b} \tag{13}$$

Les trois champs $\mathbf{B}_0$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{B}$ sont représentés sur la Figure 1 ; l'angle θ introduit au § C-2-a du Chapitre IV est l'angle entre $\mathbf{B}_0$ et $\mathbf{B}$, puisque $\mathbf{B}_0$ est parallèle à Oz.

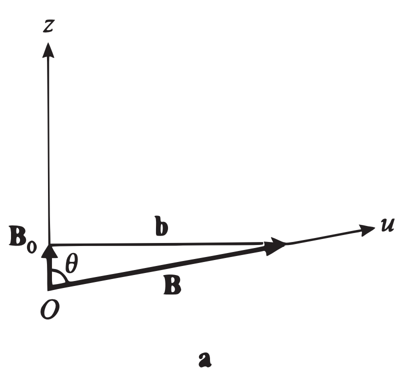


FIGURE *2 – Disposition relative des champs fictifs* $\mathbf{B}_0$, $\mathbf{b}$ *et* $\mathbf{B}$ *dans le cas d'un couplage fort (fig. a) ou faible (fig. b).*

La condition de couplage fort introduite au § C-2 du Chapitre IV ($|W_{12}| \gg |E_1 - E_2|$) équivaut à $|\mathbf{b}| \gg |\mathbf{B}_0|$ (Fig. 2-a) ; la condition de couplage faible ($|W_{12}| \ll |E_1 - E_2|$) à $|\mathbf{b}| \ll |\mathbf{B}_0|$ (Fig. 2-b).

3-b. Effet du couplage sur les valeurs propres et vecteurs propres de l'hamiltonien

$E_1 - E_2$ et $E_+ - E_-$ correspondent respectivement aux pulsations de Larmor $\omega_0 = |\gamma||\mathbf{B}_0|$ et $\omega = |\gamma||\mathbf{B}|$ dans les champs $\mathbf{B}_0$ et $\mathbf{B}$. On voit sur la Figure 1 que $\mathbf{B}_0$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{B}$ forment un triangle rectangle dont l'hypoténuse est $\mathbf{B}$; on a donc toujours $|\mathbf{B}| \geq |B_0|$ et on retrouve bien que $E_+ - E_-$ est toujours supérieur à $|E_1 - E_2|$.

Pour un couplage faible (Fig. 2-b), l'écart entre $|\mathbf{B}|$ et $|\mathbf{B}_0|$ est très faible en valeur relative, du 2ème ordre en $|\mathbf{b}|/|\mathbf{B}_0|$; on en déduit immédiatement que $E_+ - E_-$ et $E_1 - E_2$ diffèrent en valeur relative par des termes du 2ème ordre en $|W_{12}|/(E_1 - E_2)$. Par contre, pour un couplage fort (Fig. 2-a), $|\mathbf{B}|$ est très grand devant $|\mathbf{B}_0|$ et pratiquement égal à $|\mathbf{b}|$; $E_+ - E_-$ est alors très grand devant $|E_1 - E_2|$ et est pratiquement proportionnel à $|W_{12}|$. On retrouve ainsi tous les résultats du § C-2 du Chapitre IV.

Quant à l'effet du couplage sur les vecteurs propres, il peut également se comprendre très simplement à partir des Figures 1 et 2. Les vecteurs propres de H et H_0 sont en effet respectivement associés aux vecteurs propres des composantes de $\mathbf{S}$ sur les axes Ou et Oz. Ces deux axes sont pratiquement parallèles dans le cas d'un couplage faible (Fig. 2-b), mais perpendiculaires dans le cas d'un couplage fort (Fig. 2-a). Les vecteurs propres de S_u et S_z, et par suite ceux de H et H_0, sont très voisins dans le premier cas, très différents dans le second.

3-c. Interprétation géométrique de $\mathscr{P}_{12}(t)$

En termes de spin fictif, le problème étudié au § C-3 du Chapitre IV peut se poser de la façon suivante : à l'instant $t = 0$, le spin fictif associé au système à deux niveaux est dans l'état propre $|+\rangle$ de S_z ; on ajoute $\mathbf{b}$ à $\mathbf{B}_0$; quelle est la probabilité $\mathscr{P}_{+-}(t)$ de trouver à l'instant t le spin dans l'état $|-\rangle$? Avec les correspondances résumées sur le tableau, $\mathscr{P}_{12}(t)$ doit s'identifier à $\mathscr{P}_{+-}(t)$.

Le calcul de $\mathscr{P}_{+-}(t)$ est alors très simple puisque l'évolution du spin au cours du temps se réduit à la précession de Larmor autour de $\mathbf{B}$ (Fig. 3). Au cours de cette précession, l'angle θ entre le spin et la direction Ou de $\mathbf{B}$ reste constant. Á l'instant t, le spin pointe dans la direction On faisant un angle α avec Oz ; l'angle du dièdre formé par les plans *(Oz, Ou)* et *(Ou, On)* est égal à ωt. Une formule classique de trigonométrie sphérique permet d'écrire :

$$\cos\alpha = cos^2\theta + \sin^2\theta\cos\omega t \tag{14}$$

Or, lorsque le spin pointe dans une direction faisant l'angle α avec Oz, la probabilité de le trouver dans l'état $|-\rangle$ de S_z est égale (*cf.* § B-2-b du Chapitre IV) à $\sin^2\alpha/2 = (1 - \cos\alpha)/2$. On en déduit, en utilisant (14), que :

$$\mathscr{P}_{+-}(t) = \sin^2\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2}\,\sin^2\theta\,(1 - \cos\omega t) \tag{15}$$

Ce résultat s'identifie, si l'on remplace ω par $(E_+ - E_-)/\hbar$, à la relation (C-31) du Chapitre IV (formule de Rabi). Nous donnons ainsi de cette formule une interprétation purement géométrique.

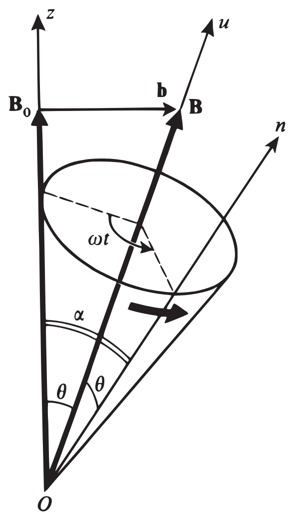


FIGURE *3 – Interprétation géométrique de la formule de Rabi en termes de spin fictif : sous l'effet du couplage (représenté par* **b***) le spin, initialement orienté le long de Oz, précesse autour de* **B** *; par suite, la probabilité de trouver $-\hbar/2$, lors d'une mesure de sa composante S_z sur Oz, est une fonction oscillante du temps.*

Références et conseils de lecture :

Abragam (14.1), Chap. II, §F ; Sargent et al. (15.5), §7-5 ; Allen (15.7), Chap. 2 ; voir aussi l'article de Feynman et al. (1.33).

Complément D_{IV}

Système de deux spins 1/2

Nous nous proposons dans ce complément d'utiliser le formalisme introduit au § A-2 du Chapitre IV pour décrire un système de deux particules de spin 1/2. Ce cas n'est guère plus compliqué que celui d'une seule particule de spin 1/2. Son intérêt, en ce qui concerne les postulats, réside dans le fait qu'aucune des diverses observables de spin ne constitue plus un E.C.O.C. à elle seule (alors que c'est le cas lorsqu'il s'agit d'un seul spin) : nous pourrons ainsi considérer des mesures portant soit sur une observable ayant un spectre dégénéré, soit simultanément sur deux observables. Un autre intérêt de cette étude est d'illustrer sur un cas très simple la notion de produit tensoriel introduite au § F du Chapitre II. Nous nous intéresserons comme dans le Chapitre IV aux seuls degrés de liberté internes (états de spin) et supposerons de plus que les deux particules qui composent le système ne sont pas identiques (les systèmes de particules identiques seront étudiés de façon générale au Chapitre XIV).

1. Description quantique

Nous avons vu au Chapitre IV comment décrire quantiquement l'état de spin d'une particule de spin 1/2. Il suffit alors d'appliquer les résultats du § F du Chapitre II pour savoir comment décrire les systèmes de deux spins 1/2.

1-a. Espace des états

Nous distinguerons les deux particules par des indices 1 et 2. Lorsque la particule (1) est seule, son état de spin est défini par un ket appartenant à un espace des états $\mathcal{E}_s(1)$ à deux dimensions. De même, les états de spin de la particule (2) seule forment un espace $\mathcal{E}_s(2)$ à deux dimensions. Nous désignerons par $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ les observables de spin des particules (1) et (2) respectivement. Dans $\mathcal{E}_s(1)$ [respectivement $\mathcal{E}_s(2)$], nous choisissons comme base les kets propres de S_{1z} (resp. S_{2z}), que nous noterons $|1:+\rangle$ et $|1:-\rangle$ (resp. $|2:+\rangle$ et $|2:-\rangle$). Le ket le plus général de $\mathcal{E}_s(1)$ s'écrit :

$$|\varphi(1)\rangle = \alpha_1|1:+\rangle + \beta_1|1:-\rangle \tag{1}$$

et celui de $\mathcal{E}_s(2)$:

$$|\chi(2)\rangle = \alpha_2|2:+\rangle + \beta_2|2:-\rangle \tag{2}$$

(α_1, β_1, α_2, β_2 sont des nombres complexes quelconques).

Lorsque nous réunissons les deux particules en un seul système, l'espace des états $\mathcal{E}_s$ d'un tel système est le produit tensoriel des deux espaces précédents :

$$\mathcal{E}_s = \mathcal{E}_s(1) \otimes \mathcal{E}_s(2) \tag{3}$$

Cela signifie en premier lieu que l'on obtient une base de $\mathcal{E}_s$ en multipliant tensoriellement les deux bases définies ci-dessus pour $\mathcal{E}_s(1)$ et $\mathcal{E}_s(2)$. Nous utiliserons les notations suivantes :

$$\begin{aligned} |++\rangle &= |1:+\rangle|2:+\rangle \\ |+-\rangle &= |1:+\rangle|2:-\rangle \\ |-+\rangle &= |1:-\rangle|2:+\rangle \\ |--\rangle &= |1:-\rangle|2:-\rangle \end{aligned} \tag{4}$$

Dans l'état $|+-\rangle$, par exemple, la composante suivant Oz du spin de la particule (1) est $+\hbar/2$ avec certitude, celle du spin de la particule (2) est $-\hbar/2$ avec certitude. Nous conviendrons ici de noter $< + - |$ le bra conjugué du ket $| + -\rangle$; l'ordre des symboles est donc le même dans le ket et le bra : le premier symbole est toujours associé à la particule (1), le second à la particule (2).

L'espace $\mathcal{E}_s$ est donc de dimension quatre. Puisque les bases $\{|1 : \pm\rangle\}$ et $\{|2 : \pm\rangle\}$ sont orthonormées dans $\mathcal{E}_s(1)$ et $\mathcal{E}_s(2)$ respectivement, la base (4) est orthonormée dans $\mathcal{E}_s$:

$$\langle\varepsilon_1\varepsilon_2|\varepsilon_1'\varepsilon_2'\rangle = \delta_{\varepsilon_1\varepsilon_1'}\ \delta_{\varepsilon_2\varepsilon_2'} \tag{5}$$

($\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_1', \varepsilon_2'$ sont à remplacer par + ou − selon les cas ; $\delta_{\varepsilon\varepsilon'}$ vaut 1 si ε et ε' sont identiques et 0 s'ils sont différents). Le système des vecteurs (4) vérifie aussi une relation de fermeture dans ε_s :

$$\begin{aligned} \sum_{\varepsilon_1\varepsilon_2} |\varepsilon_1\varepsilon_2\rangle\langle\varepsilon_1\varepsilon_2| =& |++\rangle\langle++| \ + \ |+-\rangle\langle+-| \ + \\ & |-+\rangle\langle-+| \ + \ |--\rangle\langle--| = \mathbb{1} \end{aligned} \tag{6}$$

1-b. Ensembles complets d'observables qui commutent

On prolonge dans $\mathcal{E}_s$ les observables $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ qui étaient primitivement définies dans $\mathcal{E}_s(1)$ et $\mathcal{E}_s(2)$ (comme nous l'avons fait au § F du Chapitre II, nous continuerons à noter $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ ces prolongements). Leur action sur les kets de la base (4) est simple : les composantes de $\mathbf{S}_1$ par exemple n'agissent que sur la partie du ket relative à la particule (1). En particulier, les vecteurs de la base (4) sont vecteurs propres simultanés de S_{1z} et S_{2z} :

$$\begin{aligned} S_{1z}|\varepsilon_1\varepsilon_2\rangle &= \frac{\hbar}{2}\varepsilon_1|\varepsilon_1\varepsilon_2\rangle \\ S_{2z}|\varepsilon_1\varepsilon_2\rangle &= \frac{\hbar}{2}\varepsilon_2|\varepsilon_1\varepsilon_2\rangle \end{aligned} \tag{7}$$

Pour les autres composantes de $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$, on applique les formules données au § A-2 du Chapitre IV. Par exemple, on sait d'après l'égalité (A-16) du Chapitre IV

comment S_{1x} agit sur les kets $|1:\pm\rangle$:

$$\begin{aligned} S_{1x}|1:+\rangle &= \frac{\hbar}{2}|1:-\rangle \\ S_{1x}|1:-\rangle &= \frac{\hbar}{2}|1:+\rangle \end{aligned} \tag{8}$$

On en déduit l'action de S_{1x} sur les kets (4) :

$$\begin{aligned} S_{1x}|++\rangle &= \frac{\hbar}{2}|-+\rangle \\ S_{1x}|+-\rangle &= \frac{\hbar}{2}|--\rangle \\ S_{1x}|-+\rangle &= \frac{\hbar}{2}|++\rangle \\ S_{1x}|--\rangle &= \frac{\hbar}{2}|+-\rangle \end{aligned} \tag{9}$$

On vérifie alors facilement que, bien que les trois composantes de $\mathbf{S}_1$ (ou de $\mathbf{S}_2$) ne commutent pas entre elles, *une composante quelconque de* $\mathbf{S}_1$ *commute avec une composante quelconque de* $\mathbf{S}_2$.

Dans $\mathcal{E}_S(1)$, l'observable S_{1z} constituait à elle seule un E.C.O.C., et il en était de même de S_{2z} dans $\mathcal{E}_S(2)$. Dans $\mathcal{E}_S$, les valeurs propres de S_{1z} et S_{2z} restent $\pm\hbar/2$, mais chacune d'elles est deux fois dégénérée : à la valeur propre $+\hbar/2$ de S_{1z}, par exemple, correspondent les deux vecteurs orthogonaux $|++\rangle$ et $|+-\rangle$ [formules (7)] et toutes leurs combinaisons linéaires. Donc, dans $\mathcal{E}_S$, ni S_{1z} ni S_{2z} (prises séparément) ne constituent un E.C.O.C. Par contre, l'ensemble $\{S_{1z}, S_{2z}\}$ est un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_s$, comme on peut le voir d'après les formules (7).

Ce n'est évidemment pas là le seul E.C.O.C. que l'on puisse construire. Par exemple, $\{S_{1z}, S_{2x}\}$ en est aussi un. En effet, ces deux observables commutent, comme nous l'avons remarqué ci-dessus, et chacune d'elles constitue un E.C.O.C. dans l'espace où elle était définie initialement. Les vecteurs propres communs à S_{1z} et S_{2x} s'obtiennent par produit tensoriel de leurs vecteurs propres respectifs de $\mathcal{E}_S(1)$ et $\mathcal{E}_S(2)$; en utilisant l'égalité (A-20) du Chapitre IV on trouve :

$$\begin{aligned} |1:+\rangle|2:+\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|++\rangle + |+-\rangle] \\ |1:+\rangle|2:-\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|++\rangle - |+-\rangle] \\ |1:-\rangle|2:+\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|-+\rangle + |--\rangle] \\ |1:-\rangle|2:-\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|-+\rangle - |--\rangle] \end{aligned} \tag{10}$$

1-c. Etat le plus général

Les vecteurs (4) ont été obtenus en multipliant tensorielletnent un ket de $\mathcal{E}_S(1)$ par un ket de $\mathcal{E}_S(2)$. De façon plus générale, à partir d'un ket quelconque de $\mathcal{E}_S(1)$ [tel que (1)] et d'un ket quelconque de $\mathcal{E}_S(2)$ [tel que (2)], on peut construire un ket de $\mathcal{E}_S$:

$$|\varphi(1)\rangle|\chi(2)\rangle = \alpha_1\alpha_2|++\rangle + \alpha_1\beta_2|+-\rangle + \alpha_2\beta_1|-+\rangle + \beta_1\beta_2|--\rangle \tag{11}$$

Les composantes d'un tel ket sur la base (4) sont les produits des composantes de $|\varphi(1)\rangle$ et $|\chi(2)\rangle$ sur les bases de $\mathcal{E}_S(1)$ et $\mathcal{E}_S(2)$ qui ont servi à construire (4).

Mais *tous les kets de $\mathcal{E}_S$ ne sont pas des produits tensoriels*. Le ket le plus général de $\mathcal{E}_S$ est une combinaison linéaire quelconque des vecteurs de base :

$$|\psi\rangle = \alpha|++\rangle + \beta|+-\rangle + \gamma|-+\rangle + \delta|--\rangle \tag{12}$$

Si l'on veut normer $|\psi\rangle$, il faut prendre :

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 + |\delta|^2 = 1 \tag{13}$$

Si l'on se donne $|\psi\rangle$, il n'est en général pas possible de trouver deux kets $\varphi(1)$ et $\chi(2)$ dont il soit le produit tensoriel. En effet, pour que (12) soit de la forme (11), il faudrait en particulier que :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\gamma}{\delta} \tag{14}$$

et cette condition n'est pas forcément remplie.

2. Prédiction des résultats de mesure

Nous allons maintenant envisager un certain nombre de mesures que l'on peut effectuer sur un système de deux spins 1/2, et calculer les prédictions fournies par les postulats pour chacune d'entre elles. Nous supposerons chaque fois que l'état du système immédiatement avant la mesure est décrit par le ket (12) normé.

2-a. Mesures portant simultanément sur les deux spins

Comme une composante quelconque du spin $\mathbf{S}_1$ commute avec une composante quelconque du spin $\mathbf{S}_2$, on peut envisager de les mesurer simultanément (Chap. III, § C-6-a). Pour calculer les prédictions relatives à de telles mesures, il suffit d'utiliser les vecteurs propres communs aux deux observables.

α. *Premier exemple*

Supposons tout d'abord que l'on mesure simultanément S_{1z} et S_{2z}. Quelles sont les probabilités des divers résultats que l'on peut obtenir ?

L'ensemble S_{1z}, S_{2z} étant un E.C.O.C., il existe un seul état associé à chaque résultat de mesure. Si le système est dans l'état (12) avant la mesure, on peut donc trouver :

$$\begin{array}{llllll}
+\frac{\hbar}{2} \text{ pour } S_{1z} \text{ et} & +\frac{\hbar}{2} \text{ pour } S_{2z}, & \text{avec la probabilité} & |\langle ++|\psi\rangle|^2 & =|\alpha|^2 & \\
+\frac{\hbar}{2} \quad '' & -\frac{\hbar}{2} \quad '' & '' & |\langle +-|\psi\rangle|^2 & =|\beta|^2 & \\
-\frac{\hbar}{2} \quad '' & +\frac{\hbar}{2} \quad '' & '' & |\langle -+|\psi\rangle|^2 & =|\gamma|^2 & \\
-\frac{\hbar}{2} \quad '' & -\frac{\hbar}{2} \quad '' & '' & |\langle --|\psi\rangle|^2 & =|\delta|^2 & (15)
\end{array}$$

β. Deuxième exemple

On mesure maintenant S_{1y} et S_{2z}. Quelle est la probabilité d'obtenir $+\hbar/2$ pour chacune des deux observables ?

Ici encore, $\{S_{1y}, S_{2z}\}$ constitue un E.C.O.C. Le vecteur propre commun à S_{1y} et S_{2z} et correspondant aux valeurs propres $+\hbar/2$ et $+\hbar/2$ est le produit tensoriel du vecteur $|1:+\rangle_y$ et du vecteur $|2:+\rangle$:

$$|1:+\rangle_y |2:+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|++\rangle + i|-+\rangle] \tag{16}$$

En appliquant le 4ème postulat du Chapitre III, on trouve que la probabilité cherchée est :

$$\begin{aligned} \mathscr{P} &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\langle ++| - i\langle -+|\right] |\psi\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{2}|\alpha - i\gamma|^2 \end{aligned} \tag{17}$$

Le résultat apparaît donc comme le "carré d'une somme"[1].

Après la mesure, si l'on a effectivement trouvé $+\hbar/2$ pour S_{1y} et $+\hbar/2$ pour S_{2z}, le système se trouve dans l'état (16).

2-b. Mesures portant sur un seul spin

On peut évidemment mesurer seulement une composante de l'un des deux spins. Dans ce cas, puisqu'aucune de ces composantes ne constitue un E.C.O.C. à elle seule, il existe plusieurs vecteurs propres correspondant au même résultat de mesure, et la probabilité correspondante sera une "somme de carrés".

α. Premier exemple

On mesure uniquement S_{1z}. Quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ?

Les résultats possibles sont les valeurs propres $\pm\hbar/2$ de S_{1z}. Chacune d'elles est doublement dégénérée. Dans le sous-espace propre associé, on choisit une base orthonormée : on pourra par exemple prendre $\{|++\rangle, |+-\rangle\}$ pour la valeur propre $+\hbar/2$, et $\{|-+\rangle, |--\rangle\}$ pour la valeur propre $-\hbar/2$. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \mathscr{P}\left(+\frac{\hbar}{2}\right) &= |\langle ++|\psi\rangle|^2 + |\langle +-|\psi\rangle|^2 \\ &= |\alpha|^2 + |\beta|^2 \\ \mathscr{P}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) &= |\langle -+|\psi\rangle|^2 + |<--|\psi\rangle|^2 \\ &= |\gamma|^2 + |\delta|^2 \end{aligned} \tag{18}$$

1. On prendra garde au changement du signe de i qui intervient lorsqu'on passe de (16) au bra conjugué ; en l'oubliant, on obtiendrait un résultat faux ($|\alpha + iy|^2 \neq |\alpha - i\gamma|^2$ car α/γ n'est en général pas réel).

Remarque:

Comme on n'effectue aucune mesure sur le spin (2), le choix de la base dans $\mathcal{E}_S(2)$ est arbitraire. On peut par exemple choisir comme base du sous- espace propre de S_{1z} de valeur propre $+\hbar/2$ les vecteurs :

$$|1:+\rangle|2:\pm\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}[|++\rangle \pm |+-\rangle] \tag{19}$$

ce qui redonne bien :

$$\begin{aligned}\mathscr{P}\left(+\frac{\hbar}{2}\right) &= \frac{1}{2}|\alpha+\beta|^2 + \frac{1}{2}|\alpha-\beta|^2 \\ &= |\alpha|^2 + |\beta|^2 \end{aligned} \tag{20}$$

La démonstration générale du fait que la probabilité obtenue est indépendante (dans le cas d'une valeur propre dégénérée) du choix de la base dans le sous-espace propre correspondant a été donnée au § B-3-b-α du Chapitre III.

β. *Deuxième exemple*

C'est maintenant S_{2x} que l'on veut mesurer. Quelle est la probabilité d'obtenir $-\hbar/2$?

Le sous-espace propre associé à la valeur propre $-\hbar/2$ de S_{2x} est à deux dimensions. On peut y choisir comme base :

$$\begin{aligned}|1:+\rangle|2:-\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|++\rangle - |+-\rangle] \\ |1:-\rangle|2:-\rangle_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|-+\rangle - |--\rangle]\end{aligned} \tag{21}$$

On trouve alors :

$$\begin{aligned}\mathscr{P} &= \left|\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\langle++| - \langle+-|\right]|\psi\rangle\right|^2 + \left|\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\langle-+| - \langle--|\right]|\psi\rangle\right|^2 \\ &= \frac{1}{2}|\alpha-\beta|^2 + \frac{1}{2}|\gamma-\delta|^2\end{aligned} \tag{22}$$

Dans ce résultat, chacun des termes de la “somme de carrés” est lui-même le “carré d'une somme”.

Si la mesure donne effectivement $-\hbar/2$, l'état $|\psi'\rangle$ du système immédiatement après cette mesure est la projection (normée) de $|\psi\rangle$ sur le sous-espace propre correspondant. Nous venons de calculer les composantes de $|\psi\rangle$ sur les vecteurs de base (21) de ce sous-espace : elles valent respectivement $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha-\beta)$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma-\delta)$. Par conséquent :

$$\begin{aligned}|\psi'\rangle = &\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}|\alpha-\beta|^2 + \frac{1}{2}|\gamma-\delta|^2}} \\ &\times\left[\frac{1}{2}(\alpha-\beta)(|++\rangle - |+-\rangle) + \frac{1}{2}(\gamma-\delta)(|-+\rangle - |--\rangle)\right]\end{aligned} \tag{23}$$

Remarque:
Nous n'avons considéré, dans ce complément, que les composantes de $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ sur les axes de coordonnées. On peut bien évidemment mesurer leurs composantes $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{u}$ et $\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{v}$ sur des vecteurs unitaires $\mathbf{u}$ et $\mathbf{v}$ quelconques. Les raisonnements sont les mêmes que ci-dessus.

Complément E_{IV}

Matrice densité d'un spin 1/2

1. Introduction

Le but de ce complément est d'illustrer sur un système physique très simple, le spin 1/2, les considérations générales développées dans le Complément E_{III}. Nous allons étudier les matrices densités qui décrivent un spin 1/2 dans un certain nombre de cas : spin parfaitement polarisé (cas pur), non polarisé ou partiellement polarisé (mélange statistique). Nous pourrons ainsi vérifier et interpréter les propriétés générales énoncées dans le Complément E_{III}. De plus, nous verrons que le développement de la matrice densité sur les matrices de Pauli s'exprime très simplement en fonction des valeurs moyennes des diverses composantes du spin.

2. Matrice densité d'un spin parfaitement polarisé (cas pur)

Considérons un spin 1/2 qui, sortant d'un "polariseur atomique" du type de ceux décrits dans le § B du Chapitre IV, est dans l'état propre $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ (valeur propre $+\hbar/2$) de la composante $\mathbf{S}\cdot\mathbf{u}$ du spin [1]. L'état du spin est alors parfaitement connu et s'écrit [*cf.* relation (A-22a) du Chapitre IV] :

$$|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-i\varphi/2}|+\rangle + \sin\frac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{i\varphi/2}|-\rangle \tag{1}$$

Nous avons vu dans le Complément E_{III} que, par définition, une telle situation correspond à un cas pur. Nous dirons que le faisceau qui sort du "polariseur" est parfaitement polarisé. Rappelons d'ailleurs que, pour chaque spin, la valeur moyenne $\langle\mathbf{S}\rangle$ est égale à $\frac{\hbar}{2}\mathbf{u}$ [Chap. IV, relations (B-14)].

Il est facile d'écrire, dans la base $\{|+\rangle,\ |-\rangle\}$, la matrice densité $\rho(\theta,\varphi)$ correspondant à l'état (1) ; on écrit la matrice du projecteur sur cet état :

$$\rho(\theta,\varphi) = \begin{pmatrix} \cos^2\dfrac{\theta}{2} & \sin\dfrac{\theta}{2}\cos\dfrac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{-i\varphi} \\ \sin\dfrac{\theta}{2}\cos\dfrac{\theta}{2}\ \mathrm{e}^{i\varphi} & \sin^2\dfrac{\theta}{2} \end{pmatrix} \tag{2}$$

1. Rappelons que les angles polaires du vecteur unitaire **u** sont notés θ et φ

Cette matrice est en général non diagonale. Les “populations” ρ_{++} et ρ_{--} ont une signification physique très simple : leur différence vaut $\cos\theta = 2\langle S_z\rangle/\hbar$ [*cf.* équations (B-14) du Chapitre IV], et leur somme est bien sûr égale à 1 ; les populations sont donc liées à la polarisation longitudinale $\langle S_z\rangle$. De même, le module des “cohérences” ρ_{+-} et ρ_{-+} est $|\rho_{+-}| = |\rho_{-+}| = \frac{1}{2}\sin\theta = \frac{1}{\hbar}|\langle \mathbf{S}_\perp\rangle|$, où $\langle \mathbf{S}_\perp\rangle$ est la projection de $\langle \mathbf{S}\rangle$ sur le plan xOy. L'argument de ρ_{-+} est φ, c'est-à-dire l'angle que fait $\langle \mathbf{S}_\perp\rangle$ avec Ox : les cohérences sont donc liées à la polarisation transversale $\langle \mathbf{S}_\perp\rangle$.

On vérifie également que :

$$[\rho(\theta,\varphi)]^2 = \rho(\theta,\varphi) \tag{3}$$

relation caractéristique d'un état pur.

3. Exemple de mélange statistique : spin non polarisé

Intéressons-nous maintenant au spin d'un atome d'argent qui sort d'un four, tel que celui de la Figure 1 du Chapitre IV, et qui n'a traversé aucun “polariseur atomique” (ce spin n'a pas été préparé dans un état déterminé). La seule information que l'on possède alors sur ce spin est la suivante : il peut a priori pointer dans n'importe quelle direction de l'espace, et toutes ces directions sont également probables. Avec les notations du Complément E_{III}, une telle situation correspond à un mélange statistique des états $|+\rangle_u$ avec des poids égaux. La relation (28) du Complément E_{III} définit la matrice densité ρ correspondant à ce cas. Toutefois, la somme discrète Σ_k doit être remplacée ici par une intégrale sur toutes les directions possibles :

$$\rho = \frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}\Omega\ \rho(\theta,\varphi) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\ \mathrm{d}\theta\ \rho(\theta,\varphi) \tag{4}$$

(le facteur $1/4\pi$ assure la normalisation des probabilités associées aux diverses directions). Les intégrales donnant les éléments de la matrice ρ ne présentent aucune difficulté et conduisent au résultat suivant :

$$\rho = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \tag{5}$$

On déduit aisément de (5) que $\rho^2 = \rho/2$, ce qui montre bien que, dans le cas d'un mélange statistique d'états, ρ^2 n'est pas égal à ρ.

D'autre part, si l'on calcule à partir de (5) les valeurs moyennes de S_x, S_y, S_z, on obtient :

$$\langle S_i\rangle = \mathrm{Tr}\{\rho S_i\} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\{S_i\} = 0 \qquad \text{avec : } i = x,y,z \tag{6}$$

On retrouve bien que le spin est non polarisé : comme toutes les directions sont équivalentes, le spin s'annule en valeur moyenne.

Remarques:

(i) On comprend bien, sur cet exemple, comment les éléments non diagonaux (cohérences) de ρ peuvent disparaître lors de la sommation sur les divers états du mélange statistique : comme nous l'avons vu dans le § 2, les cohérences ρ_{+-} et ρ_{-+} sont liées à la polarisation transversale $\langle \mathbf{S}_\perp \rangle$ du spin ; en sommant les vecteurs $\langle \mathbf{S}_\perp \rangle$ correspondant à toutes les directions (équiprobables) du plan xOy, on trouve évidemment un résultat nul.

(ii) Le cas du spin non polarisé est également très instructif pour comprendre l'impossibilité de décrire un mélange statistique par un "vecteur d'état moyen". Supposons en effet que l'on cherche à choisir α et β pour que le vecteur :

$$|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle \tag{7}$$

avec :

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \tag{8}$$

représente un spin non polarisé, pour lequel $\langle S_x \rangle$, $\langle S_y \rangle$ et $\langle S_z \rangle$ sont nuls. Un calcul simple donne :

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \frac{\hbar}{2}(\alpha^* \beta + \alpha \beta^*) \\ \langle S_y \rangle &= \frac{\hbar}{2i}(\alpha^* \beta - \alpha \beta^*) \\ \langle S_z \rangle &= \frac{\hbar}{2}(\alpha^* \alpha - \beta^* \beta) \end{aligned} \tag{9}$$

Si l'on veut annuler $\langle S_x \rangle$, il faut choisir α et β de sorte que $\alpha^* \beta$ soit imaginaire pur ; de même, $\alpha^* \beta$ doit être réel pour que $\langle S_y \rangle$ soit nul ; on devrait alors avoir $\alpha^* \beta = 0$, c'est-à-dire :

soit $\alpha = 0$, ce qui entraîne $|\beta| = 1$ et $\langle S_z \rangle = -\hbar/2$
soit $\beta = 0$, ce qui entraîne $|\alpha| = 1$ et $\langle S_z \rangle = \hbar/2$

$\langle S_z \rangle$ ne peut donc être nul en même temps que $\langle S_x \rangle$ et $\langle S_y \rangle$; par conséquent, l'état (7) ne peut pas représenter un spin non polarisé.

D'ailleurs, la discussion du § B-1-c du Chapitre IV montre que, quels que soient α et β satisfaisant à (8), on peut toujours leur associer deux angles θ et φ repérant une direction $\mathbf{u}$ telle que $|\psi\rangle$ soit vecteur propre de $\mathbf{S}.\mathbf{u}$ avec la valeur propre $+\hbar/2$. On voit donc directement qu'un état tel que (7) décrit toujours un spin parfaitement polarisé dans une certaine direction de l'espace.

(iii) La matrice densité (5) représente un mélange statistique des divers états $|+\rangle_{\mathbf{u}}$, toutes les directions $\mathbf{u}$ étant équiprobables (c'est ainsi que nous l'avons obtenue). On peut cependant imaginer d'autres mélanges statistiques conduisant à la même matrice densité : par exemple un mélange statistique en proportions égales des états $|+\rangle$ et $|-\rangle$; un mélange statistique en proportions égales de trois états $|+\rangle_{\mathbf{u}}$ tels que les extrémités des trois vecteurs $\mathbf{u}$ correspondants aboutissent aux sommets d'un triangle équilatéral de centre O, etc.

On voit ainsi qu'une même matrice densité peut être obtenue de plusieurs façons différentes. En fait, comme toutes les prévisions physiques

ne dépendent que de la matrice densité, il est impossible de distinguer physiquement les divers types de mélanges statistiques qui conduisent à la même matrice densité. On doit les considérer comme des expressions différentes de la même information incomplète que l'on possède sur le système.

4. Spin 1/2 à l'équilibre thermodynamique dans un champ statique

Considérons un spin 1/2 plongé dans un champ statique $\mathbf{B}_0$ parallèle à Oz. Nous avons vu au § B-3-a du Chapitre IV que les états stationnaires de ce spin sont les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$, d'énergies $+\hbar\omega_0/2$ et $-\hbar\omega_0/2$ (avec $\omega_0 = -\gamma B_0$, γ étant le rapport gyromagnétique du spin). Si l'on sait seulement que le système est en équilibre thermodynamique à la température T, on peut affirmer qu'il a une probabilité $Z^{-1}\text{e}^{-\hbar\omega_0/2kT}$ d'être dans l'état $|+\rangle$ et $Z^{-1}\ \text{e}^{+\hbar\omega_0/2kT}$ d'être dans l'état $|-\rangle$, où $Z = \text{e}^{-\hbar\omega_0/2kT} + \text{e}^{+\hbar\omega_0/2kT}$ est un facteur de normalisation (Z est appelé "fonction de partition"). Nous avons là un autre exemple de mélange statistique, décrit par la matrice densité :

$$\rho = Z^{-1}\begin{pmatrix} \text{e}^{-\hbar\omega_0/2kT} & 0 \\ 0 & \text{e}^{+\hbar\omega_0/2kT} \end{pmatrix} \tag{10}$$

Cette fois encore, on peut vérifier aisément que $\rho^2 \neq \rho$. La nullité des éléments non diagonaux provient du fait que toutes les directions perpendiculaires à $\mathbf{B}_0$ (c'est-à-dire à Oz) et repérées par l'angle φ sont équivalentes.

A partir de (10), on calcule aisément :

$$\begin{aligned} \langle S_x\rangle &= \text{Tr}(\rho S_x) = 0 \\ \langle S_y\rangle &= \text{Tr}(\rho S_y) = 0 \\ \langle S_z\rangle &= \text{Tr}(\rho S_z) = -\frac{\hbar}{2}\ \text{Th}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) \end{aligned} \tag{11}$$

On voit que le spin acquiert une polarisation parallèle au champ dans lequel il est plongé, d'autant plus grande que ω_0 (c'est-à-dire B_0) est plus grand et que la température T est plus basse. Comme $|\text{Th}\, x| < 1$, cette polarisation est inférieure à la valeur $\hbar/2$ correspondant à un spin parfaitement polarisé le long de Oz. On peut donc dire que (10) décrit un spin "partiellement polarisé" le long de Oz.

Remarque:

L'aimantation $\langle M_z\rangle$ est égale à $\gamma\langle S_z\rangle$. On peut, à partir de (11), calculer la susceptibilité paramagnétique χ du spin, définie par :

$$\langle M_z\rangle = \gamma\langle S_z\rangle = \chi B_0 \tag{12}$$

On trouve (formule de Brillouin) :

$$\chi = \frac{\hbar\gamma}{2B_0}\text{Th}\left(\frac{\hbar\gamma B_0}{2kT}\right) \tag{13}$$

5. Décomposition de la matrice densité sur les matrices de Pauli

Nous avons vu dans le Complément A_{IV} que la matrice unité I et les matrices de Pauli σ_x, σ_y et σ_z forment une base sur laquelle il est commode de décomposer une matrice 2×2. Nous posons donc, pour la matrice densité ρ d'un spin 1/2 :

$$\rho = \sigma_0 I + \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma} \tag{14}$$

où les coefficients a_i sont donnés par [*cf.* Complément A_{IV}, relations (23)] :

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{2}\ \text{Tr}\{\rho\} \\ a_x &= \frac{1}{2}\ \text{Tr}\{\rho\sigma_x\} = \frac{1}{\hbar}\ \text{Tr}\{\rho S_x\} \\ a_y &= \frac{1}{2}\ \text{Tr}\{\rho\sigma_y\} = \frac{1}{\hbar}\ \text{Tr}\{\rho S_y\} \\ a_z &= \frac{1}{2}\ \text{Tr}\{\rho\sigma_z\} = \frac{1}{\hbar}\ \text{Tr}\{\rho S_z\} \end{aligned} \tag{15}$$

Nous avons alors :

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{2} \\ \mathbf{a} &= \frac{1}{\hbar}\langle \mathbf{S} \rangle \end{aligned} \tag{16}$$

et ρ s'écrit :

$$\rho = \frac{1}{2}\ I + \frac{1}{\hbar}\langle \mathbf{S} \rangle \cdot \boldsymbol{\sigma} \tag{17}$$

Donc, la matrice densité ρ d'un spin 1/2 s'exprime très simplement en fonction de la valeur moyenne $\langle \mathbf{S} \rangle$ du spin.

Remarque:

Elevons au carré l'expression (17). Nous obtenons, en utilisant l'identité (17) du Complément A_{IV} :

$$\rho^2 = \frac{1}{4} I + \frac{1}{\hbar^2}\langle \mathbf{S} \rangle^2\ I + \frac{1}{\hbar}\langle \mathbf{S} \rangle \cdot \boldsymbol{\sigma} \tag{18}$$

La condition $\rho^2 = \rho$, caractéristique du cas pur, est donc équivalente pour un spin 1/2 à la condition :

$$\langle \mathbf{S} \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4} \tag{19}$$

Cette condition n'est évidemment pas réalisée pour un spin non polarisé ($\langle \mathbf{S} \rangle$ est alors nul), ou pour un spin en équilibre thermodynamique (nous avons vu au § 4 que dans ce cas $|\langle \mathbf{S} \rangle| < \hbar/2$). En revanche, on peut vérifier sur les formules (B-14) du Chapitre IV que, pour un spin dans l'état $|\psi\rangle$ donné en (1), $\langle \mathbf{S} \rangle^2$ vaut effectivement $\hbar^2/4$.

Références et conseils de lecture :

Abragam (14.1), Chap. II, §C.

Complément F_{IV}

Spin $1/2$ dans un champ magnétique statique et un champ tournant : résonance magnétique

Dans le Chapitre IV, nous avons étudié par la mécanique quantique l'évolution d'un spin 1/2 placé dans un champ magnétique statique. Dans ce complément, nous nous intéressons au cas d'un spin 1/2 soumis à l'action simultanée de plusieurs champs magnétiques dépendant éventuellement du temps, comme cela se produit dans les expériences de résonance magnétique. Avant d'aborder le problème d'un point de vue quantique, nous allons rappeler rapidement quelques résultats donnés par la mécanique classique.

1. Traitement classique ; référentiel tournant

1-a. Mouvement dans un champ statique ; précession de Larmor

Considérons un système de moment cinétique $\mathbf{j}$, possédant un moment magnétique $\mathbf{m} = \gamma \mathbf{j}$ colinéaire à $\mathbf{j}$ (la constante γ est le rapport gyromagnétique du système), et plongé dans un champ magnétique statique $\mathbf{B}_0$; ce dernier exerce sur le système un couple $\mathbf{m} \times \mathbf{B}_0$, et l'équation classique d'évolution de $\mathbf{j}$ est :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{j}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}_0 \tag{1}$$

soit encore :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{m}(t) = \gamma\, \mathbf{m}(t) \times \mathbf{B}_0 \tag{2}$$

En multipliant scalairement les deux membres de cette équation soit par $\mathbf{m}(t)$, soit par $\mathbf{B}_0$, on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathbf{m}(t)]^2 = 0 \tag{3}$$

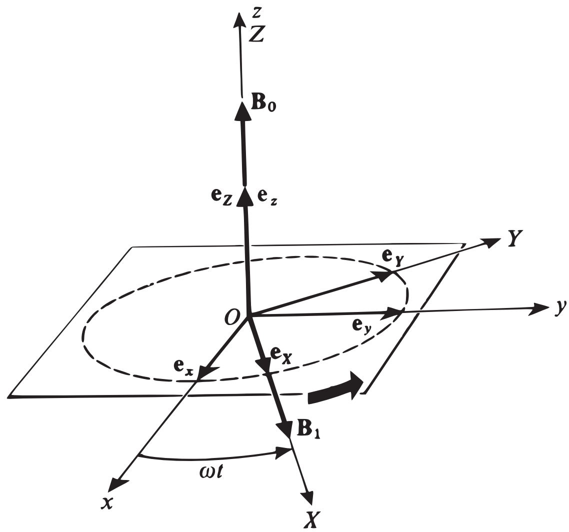


FIGURE *1 – Oxyz est un repère fixe, dont l'axe Oz porte le champ magnétique statique* $\mathbf{B}_0$*. Le trièdre OXYZ dont l'axe OX porte le champ* $\mathbf{B}_1(t)$ *tourne autour de Oz avec la vitesse angulaire* ω*.*

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathbf{m}(t) \cdot \mathbf{B}_0] = 0 \tag{4}$$

Le vecteur $\mathbf{m}(t)$ évolue donc en gardant un module constant et en faisant un angle constant avec $\mathbf{B}_0$. Il suffit alors de projeter l'équation (2) sur le plan perpendiculaire à $\mathbf{B}_0$ pour voir que $\mathbf{m}(t)$ tourne autour de $\mathbf{B}_0$ (précession de Larmor) avec la vitesse angulaire $\omega_0 = -\gamma B_0$ (la rotation se fait dans le sens rétrograde si γ est positif).

1-b. Influence d'un champ tournant ; résonance

Supposons maintenant qu'on ajoute au champ statique $\mathbf{B}_0$ un champ $\mathbf{B}_1(t)$ perpendiculaire à $\mathbf{B}_0$, de module constant, et tournant autour de $\mathbf{B}_0$ à la vitesse angulaire ω (*cf* Fig. 1). On pose :

$$\begin{aligned} \omega_0 &= -\gamma B_0 \\ \omega_1 &= -\gamma B_1 \end{aligned} \tag{5}$$

Nous désignerons par $Oxyz$ (vecteurs unitaires $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$, $\mathbf{e}_z$) un trièdre trirectangle fixe dont l'axe Oz porte le champ $\mathbf{B}_0$, et par $OXYZ$ (vecteurs unitaires $\mathbf{e}_X$, $\mathbf{e}_Y$, $\mathbf{e}_Z$) le trièdre obtenu à partir de $Oxyz$ par une rotation d'angle ωt autour de Oz [OX porte le champ tournant $\mathbf{B}_1(t)$]. L'équation d'évolution de $\mathbf{m}(t)$ en présence du champ total $\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)$ devient alors :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{m}(t) = \gamma\ \mathbf{m}(t) \times [\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)] \tag{6}$$

Pour résoudre cette équation, il est commode de se placer, non pas dans le référentiel absolu $Oxyz$, mais dans le référentiel tournant $OXYZ$ par rapport auquel

le vecteur $\mathbf{m}(t)$ a pour vitesse relative :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{m}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rel}} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{m}}{\mathrm{d}t} - \omega\ \mathbf{e}_z \times \mathbf{m}(t) \tag{7}$$

Posons :

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \tag{8}$$

et reportons (6) dans (7) ; nous obtenons :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{m}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rel}} = \mathbf{m}(t) \times [\Delta\omega\ \mathbf{e}_Z - \omega_1\ \mathbf{e}_X] \tag{9}$$

Cette équation est beaucoup plus commode à résoudre que l'équation (6), car les coefficients du second membre sont cette fois indépendants du temps ; de plus, elle a une forme analogue à (2) : le mouvement relatif du vecteur $\mathbf{m}(t)$ est donc une rotation autour du “champ efficace” $\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$ (qui est statique par rapport au référentiel tournant), donné par *(cf.* Fig. 2) :

$$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}} = \frac{1}{\gamma}[\Delta\omega\ \mathbf{e}_Z - \omega_1 \mathbf{e}_X] \tag{10}$$

Pour obtenir le mouvement absolu de $\mathbf{m}(t)$, il suffit de composer cette précession autour de $\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$ avec une rotation autour de Oz de vitesse angulaire ω.

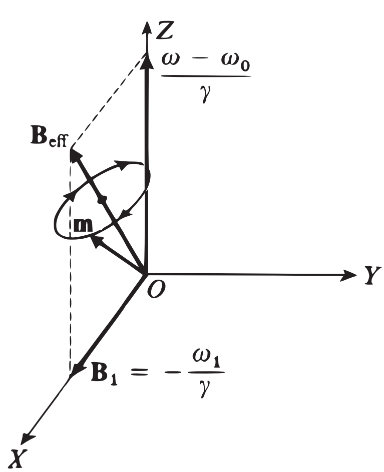


FIGURE 2 – *Dans le référentiel tournant $OXYZ$, le champ efficace $\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$ a une direction fixe, autour de laquelle le moment magnétique $\mathbf{m}(t)$ tourne à une vitesse angulaire constante (précession dans le référentiel tournant).*

Ces premiers résultats nous permettent déjà de comprendre l'essentiel du phénomène de résonance magnétique. Considérons en effet un moment magnétique qui, à l'instant $t = 0$, est parallèle au champ $\mathbf{B}_0$ (c'est par exemple ce qui se produit pour un moment magnétique en équilibre thermodynamique à très basse température : il se trouve dans l'état d'énergie la plus basse possible en présence du champ $\mathbf{B}_0$). Que se passe-t-il si l'on applique un faible champ tournant $\mathbf{B}_1(t)$? Si la fréquence de rotation $\omega/2\pi$ de ce champ est très éloignée de la fréquence propre

$\omega_0/2\pi$ (de façon plus précise, si $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ est très grand devant ω_1), le champ efficace est pratiquement confondu avec Oz ; la précession de $\mathbf{m}(t)$ autour de $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ a alors une très faible amplitude et modifie peu la direction du moment magnétique. Au contraire, si la condition de résonance $\omega \simeq \omega_0$ est réalisée ($\Delta\omega \ll \omega_1$), le champ $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ fait un grand angle avec Oz ; la précession du moment magnétique a alors une grande amplitude et, à résonance ($\Delta\omega = 0$), le moment magnétique peut même être complètement retourné.

2. Traitement quantique

2-a. Equation de Schrödinger

Soient $|+\rangle$ et $|-\rangle$ les deux vecteurs propres de la projection S_z du spin sur Oz, de valeurs propres respectives $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$. Le vecteur d'état du système peut s'écrire :

$$|\psi(t)\rangle = a_+(t)|+\rangle + a_-(t)|-\rangle \tag{11}$$

L'opérateur hamiltonien $H(t)$ du système est [1] :

$$H(t) = -\mathbf{M}\cdot\mathbf{B}(t) = -\gamma\, \mathbf{S}\cdot[\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)] \tag{12}$$

soit, en développant le produit scalaire :

$$H(t) = \omega_0 S_z + \omega_1[\cos\omega t\ S_x + \sin\omega t\ S_y] \tag{13}$$

En utilisant les relations (A-16) et (A-17) du Chapitre IV, on obtient la matrice représentant H dans la base $|+\rangle, |-\rangle$:

$$H = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1\,\mathrm{e}^{-i\omega t} \\ \omega_1\,\mathrm{e}^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix} \tag{14}$$

A partir de (11) et (14), nous pouvons écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\begin{cases} i\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_+(t) = \dfrac{\omega_0}{2}a_+(t) + \dfrac{\omega_1}{2}\mathrm{e}^{-i\omega t}a_-(t) \\ i\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_-(t) = \dfrac{\omega_1}{2}\mathrm{e}^{i\omega t}a_+(t) - \dfrac{\omega_0}{2}a_-(t) \end{cases} \tag{15}$$

2-b. Passage dans le référentiel tournant

Les équations (15) constituent un système linéaire et homogène à coefficients dépendant du temps. Il est commode d'effectuer un changement de fonctions, et de

1. Dans l'expression (12), $\mathbf{M}.\mathbf{B}(t)$ symbolise le produit scalaire $M_xB_x(t) + M_yB_y(t) + M_zB_z(t)$, où M_x, M_y et M_z sont des opérateurs (observables du système étudié), alors que $B_x(t), B_y(t)$ et $B_z(t)$ sont des nombres (puisque nous considérons le champ magnétique comme une grandeur classique dont la valeur est imposée par un dispositif extérieur indépendant du système étudié).

poser :

$$\begin{aligned} b_+(t) &= \mathrm{e}^{i\omega t/2} a_+(t) \\ b_-(t) &= \mathrm{e}^{-i\omega t/2} a_-(t) \end{aligned} \tag{16}$$

En reportant (16) dans (15), on obtient un système qui, cette fois, est à coefficients constants :

$$\begin{cases} i\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}b_+(t) = -\dfrac{\Delta\omega}{2}b_+(t) + \dfrac{\omega_1}{2}b_-(t) \\ i\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}b_-(t) = \dfrac{\omega_1}{2}b_+(t) + \dfrac{\Delta\omega}{2}b_-(t) \end{cases} \tag{17}$$

Ce système peut également s'écrire :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\widetilde{\psi}(t)\rangle = \widetilde{H}|\widetilde{\psi}(t)\rangle \tag{18}$$

si l'on introduit le ket $|\widetilde{\psi}(t)\rangle$ et l'opérateur $\widetilde{H}$ définis par :

$$|\widetilde{\psi}(t)\rangle = b_+(t)|+\rangle + b_-(t)|-\rangle \tag{19}$$

$$\widetilde{H} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} -\Delta\omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \Delta\omega \end{pmatrix} \tag{20}$$

Grâce à la transformation (16), on est ramené à l'équation (18), analogue à une équation de Schrödinger dans laquelle l'opérateur $\widetilde{H}$, donné en (20), joue le rôle d'un hamiltonien indépendant du temps. $\widetilde{H}$ décrit l'interaction du spin avec un champ *fixe,* dont les composantes ne sont autres que celles du champ efficace introduit plus haut dans le référentiel $OXYZ$ [formule (10)]. On peut donc considérer que la transformation (16) est l'équivalent quantique du passage du référentiel fixe $Oxyz$ au référentiel tournant $OXYZ$.

Ce résultat peut être démontré rigoureusement. En effet, d'après (16), on peut écrire :

$$|\widetilde{\psi}(t)\rangle = R(t)|\psi(t)\rangle \tag{21}$$

où $R(t)$ est l'opérateur unitaire défini par :

$$R(t) = \mathrm{e}^{i\omega t S_z/\hbar} \tag{22}$$

Nous verrons plus loin (*cf.* Complément $\mathrm{B_{VI}}$) que $R(t)$ décrit une rotation du système d'axes d'un angle ωt autour de Oz ; (18) est donc bien la traduction de l'équation de Schrödinger dans le référentiel tournant $OXYZ$.

La solution de l'équation (18) est très simple à obtenir. Pour déterminer $|\widetilde{\psi}(t)\rangle$, connaissant $|\widetilde{\psi}(0)\rangle$, il suffit de développer $|\widetilde{\psi}(0)\rangle$ sur les vecteurs propres de $\widetilde{H}$ (qui sont calculables exactement), puis d'appliquer la règle (D-54) du Chapitre III (ce qui est possible puisque $\widetilde{H}$ ne dépend pas explicitement du temps). Le passage de $|\widetilde{\psi}(t)\rangle$ à $|\psi(t)\rangle$ s'effectue ensuite au moyen des formules (16).

2-c. Probabilité de transition ; formule de Rabi

Considérons un spin qui, à l'instant $t = 0$, est dans l'état $|+\rangle$:

$$|\psi(0)\rangle = |+\rangle \tag{23}$$

Ceci correspond d'après (16) à :

$$|\widetilde{\psi}(0)\rangle = |+\rangle \tag{24}$$

Quelle est la probabilité $\mathscr{P}_{+-}(t)$ de trouver ce spin à l'instant t dans l'état $|-\rangle$? Comme $a_-(t)$ et $b_-(t)$ ont même module, on peut écrire :

$$\mathscr{P}_{+-}(t) = |\langle -|\psi(t)\rangle|^2 = |a_-(t)|^2 = |b_-(t)|^2 = |\langle -|\widetilde{\psi}\rangle|^2 \tag{25}$$

Il s'agit donc de calculer $|\langle -|\widetilde{\psi}(t)\rangle|^2$, $|\widetilde{\psi}(t)\rangle$ étant la solution de (18) correspondant à la condition initiale (24).

Le problème que nous venons de poser a déjà été résolu au § C-3-b du Chapitre IV. Pour utiliser les calculs de ce paragraphe, il suffit d'appliquer les correspondances suivantes :

$$\begin{aligned} &|\varphi_1\rangle \longrightarrow |+\rangle \\ &|\varphi_2\rangle \longrightarrow |-\rangle \\ &E_1 \longrightarrow -\frac{\hbar}{2}\Delta\omega \\ &E_2 \longrightarrow \frac{\hbar}{2}\Delta\omega \\ &W_{12} \longrightarrow \frac{\hbar}{2}\omega_1 \end{aligned} \tag{26}$$

La formule de Rabi [équation (C-32) du Chapitre IV] devient alors :

$$\mathscr{P}_{+-}(t) = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} \sin^2\left[\sqrt{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2}\ \frac{t}{2}\right] \tag{27}$$

La probabilité $\mathscr{P}_{+-}(t)$, qui est bien sûr nulle à l'instant $t = 0$, varie ensuite sinusoïdalement en fonction du temps entre les valeurs 0 et $\frac{\omega_1^2}{\omega_1^2+(\Delta\omega)^2}$. Cette fois encore, le phénomène de résonance apparaît ; en effet, pour $|\Delta\omega| \gg |\omega_1|$, $\mathscr{P}_{+-}(t)$ reste constamment presque nulle *(cf.* Fig. 3-a) ; au contraire, près de la résonance, l'amplitude de l'oscillation de $\mathscr{P}_{+-}(t)$ devient grande et, lorsque la condition $\Delta\omega = 0$ est exactement réalisée, on a $\mathscr{P}_{+-}(t) = 1$ aux instants $t = \frac{(2n+1)\pi}{\omega_1}$ (*cf.* Fig. 3-b).

Nous retrouvons donc le résultat que nous avions déjà obtenu classiquement : à résonance, un champ tournant très faible est capable de retourner la direction du spin. Remarquons d'ailleurs que la pulsation de l'oscillation de $\mathscr{P}_{+-}(t)$ est $\sqrt{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} = |\gamma \mathbf{B}_{\text{eff}}|$; cette oscillation correspond, dans le référentiel tournant, à la projection sur OZ de la précession du moment magnétique autour du champ efficace, parfois appelée “précession de Rabi” [voir également le calcul de $\mathscr{P}_{+-}(t)$ développé dans le Complément C_{IV}, § 3-c].

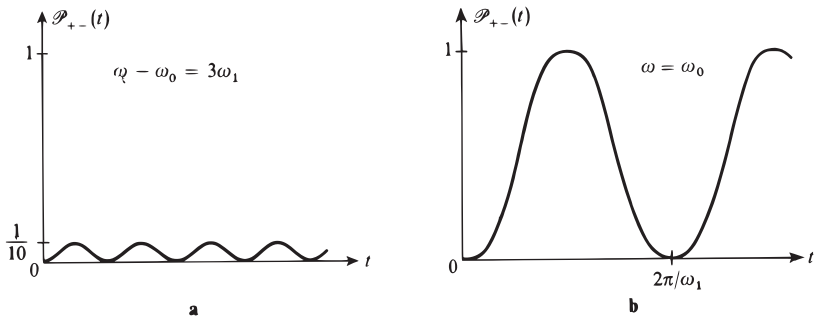


FIGURE *3 – Variations en fonction du temps de la probabilité de transition entre les états* $|+\rangle$ *et* $|-\rangle$*, sous l'effet d'un champ magnétique tournant* $B_1(t)$*. Hors résonance (fig. a), cette probabilité reste faible ; à résonance (fig. b), si petit que soit le champ* B_1*, il existe des instants où la probabilité de transition vaut* 1.

2-d. Cas où les deux niveaux sont instables

Nous allons maintenant supposer que les deux états $|\pm\rangle$ correspondent à deux sous-niveaux d'un niveau atomique excité (dont on suppose que le moment cinétique vaut 1/2). On excite n atomes par unité de temps, en les portant [2] tous dans l'état $|+\rangle$. Un atome se désexcite, par émission spontanée de rayonnement, avec une probabilité par unité de temps égale à $1/\tau$, qui est la même pour les deux sous-niveaux $|\pm\rangle$. On sait que, dans ces conditions, un atome qui a été excité à l'instant $-t$ a une probabilité $\mathrm{e}^{-t/\tau}$ d'être encore excité à l'instant $t = 0$ (*cf.* Complément $\mathrm{K_{III}}$).

On suppose que l'expérience est effectuée en régime permanent, c'est-à-dire qu'en présence des champs $\mathbf{B}_0$ et $\mathbf{B}_1(t)$ on excite constamment n atomes par unité de temps dans l'état $|+\rangle$. Quel est, au bout d'un temps très long devant la durée de vie τ, le nombre N d'atomes qui se désexcitent par unité de temps à partir de l'état $|-\rangle$? Si un atome est excité à l'instant $-t$, la probabilité de le trouver à $t = 0$ dans l'état $|-\rangle$ est $\mathrm{e}^{-t/\tau}\mathscr{P}_{+-}(t)$, où $\mathscr{P}_{+-}(t)$ est donné par la relation (27). Le nombre total d'atomes dans l'état $|-\rangle$ est obtenu en faisant la somme des atomes excités à tous les instants $-t$ antérieurs, c'est-à-dire en calculant l'intégrale :

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-t/\tau}\mathscr{P}_{+-}(t)\, n \,\mathrm{d}t \tag{28}$$

Ce calcul ne présente pas de difficultés ; en multipliant le nombre d'atomes ainsi obtenu par leur probabilité $1/\tau$ de désexcitation par unité de temps, on obtient :

$$N = \frac{n}{2}\frac{\omega_1^2}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + (1/\tau)^2} \tag{29}$$

2. En pratique, cette excitation peut par exemple être réalisée en envoyant un faisceau lumineux sur les atomes : lorsque les photons incidents sont polarisés, la conservation du moment cinétique impose dans certains cas aux atomes qui les absorbent de n'atteindre que l'état $|+\rangle$ (et non l'état $|-\rangle$). De même, en détectant la polarisation des photons que réémettent les atomes, on peut savoir si les atomes retombent dans le niveau fondamental à partir de l'état $|+\rangle$ ou de l'état $|-\rangle$.

Les variations de N en fonction de $\Delta\omega$ correspondent à une courbe de Lorentz, de demi-largeur :

$$L = \sqrt{\omega_1^2 + (1/\tau)^2} \tag{30}$$

Dans l'expérience décrite plus haut mesurons, pour diverses valeurs du champ magnétique B_0 (c'est-à-dire, ω étant supposé fixe, pour diverses valeurs de $\Delta\omega$), le nombre d'atomes qui se désexcitent à partir du niveau $|-\rangle$; on doit obtenir d'après (29) une courbe de résonance qui a l'allure indiquée sur la Figure 4.

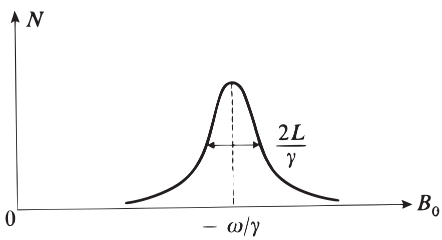


FIGURE *4 – Courbe de résonance. Pour mettre en évidence le phénomène de résonance, on réalise une expérience où n atomes sont excités par unité de temps dans l'état* $|+\rangle$ *; sous l'effet d'un champ* $\mathbf{B}_1(t)$*, tournant à la fréquence* $\omega/2\pi$*, les atomes subissent des transitions vers l'état* $|-\rangle$ *; en régime permanent, si l'on mesure le nombre N d'atomes qui se désexcitent par unité de temps à partir de l'état* $|-\rangle$ *, on obtient une variation résonnante lorsqu'on balaie le champ statique* B_0 *autour de la valeur* $-\omega/\gamma$*.*

Il est très intéressant d'obtenir expérimentalement une telle courbe. En effet, on peut en tirer la mesure de plusieurs paramètres :

- si l'on connaît ω et que l'on mesure la valeur B_0^m du champ B_0 correspondant au sommet de la courbe, on en déduit la valeur du rapport gyromagnétique γ par la relation $\gamma = -\omega/B_0^m$.
- il arrive également que l'on connaisse γ ; on peut alors, en mesurant la fréquence $\omega/2\pi$ qui correspond à la résonance, mesurer le champ magnétique statique B_0. Divers magnétomètres, dont la précision est souvent très grande, fonctionnent sur ce principe. On peut dans certains cas tirer des renseignements intéressants d'une telle mesure de champ : si, par exemple, le spin considéré est celui d'un noyau appartenant à une molécule ou à un réseau cristallin, on peut connaître le champ local vu par le noyau, ses variations suivant le site qu'il occupe, etc.
- si l'on porte le carré L^2 de la demi-largeur en fonction de ω_1^2, on obtient une droite qui, extrapolée à $\omega_1 = 0$, donne la durée de vie τ. du niveau excité (*cf.* Fig. 5).

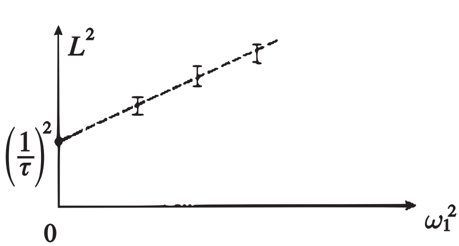


FIGURE 5 – *L'extrapolation à* $\omega_1 = 0$ *de la demi-largeur L de la courbe de résonance de la Figure 4 donne la durée de vie* τ *du niveau étudié.*

3. Lien entre le traitement classique et le traitement quantique : évolution de $\langle \mathbf{M} \rangle$

Les résultats que nous avons obtenus dans les §§ 1 et 2 sont très semblables, bien que nous ayons utilisé dans un cas la mécanique classique et dans l'autre la mécanique quantique. Nous allons montrer maintenant que cette similitude n'est pas accidentelle et qu'elle a une origine précise : les équations quantiques d'évolution de la valeur moyenne d'un moment magnétique plongé dans un champ magnétique quelconque sont identiques aux équations classiques correspondantes.

La valeur moyenne du moment magnétique associé au spin 1/2 est :

$$\langle \mathbf{M} \rangle(t) = \gamma \langle \mathbf{S} \rangle(t) \tag{31}$$

Pour calculer l'évolution de $\langle \mathbf{M} \rangle(t)$, utilisons le théorème (D-27) du Chapitre IV :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \mathbf{M} \rangle(t) = \langle [\mathbf{M}\ ,\ H(t)] \rangle \tag{32}$$

où $H(t)$ est l'opérateur :

$$H(t) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}(t) \tag{33}$$

Calculons par exemple le commutateur $[M_x, H(t)]$; en utilisant le fait que les composantes du champ $B_y(t)$ et $B_z(t)$ sont des nombres (*cf.* note du § 2-a), il vient :

$$\begin{aligned} [M_x,\ H(t)] &= -\gamma^2 [S_x, S_x B_x(t) + S_y B_y(t) + S_z B_z(t)] \\ &= -\gamma^2 B_y(t) [S_x, S_y] - \gamma^2 B_z(t) [S_x, S_z] \end{aligned} \tag{34}$$

En utilisant les relations (14) du Complément $\mathrm{A_{IV}}$, nous obtenons :

$$[M_x, H(t)] = i\hbar\gamma^2 [B_z(t) S_y - B_y(t) S_z] \tag{35}$$

Reportons (35) dans (32) :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle M_x \rangle(t) = \gamma [B_z(t) \langle M_y \rangle(t) - B_y(t) \langle M_z \rangle(t)] \tag{36}$$

Par permutation circulaire, on peut obtenir des relations analogues pour les composantes sur Oy et Oz ; les trois équations obtenues peuvent être écrites de manière condensée :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \mathbf{M} \rangle(t) = \gamma\ \langle \mathbf{M} \rangle(t) \times \mathbf{B}(t) \tag{37}$$

Comparons (37) à (6) : l'évolution de la valeur moyenne $\langle \mathbf{M} \rangle(t)$ obéit exactement aux équations classiques, quelle que soit la dépendance en temps du champ magnétique $\mathbf{B}(t)$.

4. Equations de Bloch

En pratique, dans une expérience de résonance magnétique, on n'observe pas le moment magnétique d'un seul spin, mais celui d'un grand nombre de spins identiques (comme dans l'expérience décrite au § 2-d précédent, où l'on détecte le nombre d'atomes

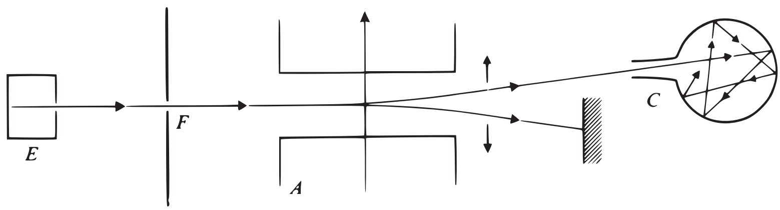


FIGURE 6 – *Schéma d'un dispositif expérimental permettant d'alimenter la cellule C avec des atomes dans l'état* $|+\rangle$.

qui se désexcitent à partir de l'état $|-\rangle$). De plus, on ne s'intéresse pas seulement à la quantité $\mathscr{P}_{+-}(t)$ calculée plus haut ; on peut mesurer également l'aimantation globale $\mathscr{M}$ de l'échantillon étudié, somme des valeurs moyennes de l'observable $\mathbf{M}$ correspondant à chaque spin de l'échantillon [3]. Il est donc intéressant d'obtenir les équations d'évolution de $\mathscr{M}$, que l'on appelle les *équations de Bloch*.

Pour bien comprendre la signification physique des différents termes qui figurent dans ces équations, nous allons les établir dans un cas simple et concret. Les résultats obtenus se généralisent à d'autres situations plus compliquées.

4-a. Etude d'un exemple concret

Considérons un jet d'atomes sortant d'un polariseur atomique du type de ceux étudiés au § B-1-a du Chapitre IV. Tous les atomes du jet [4] sont dans l'état de spin $|+\rangle$ et ont donc leur moment magnétique parallèle à Oz. Ils pénètrent par un petit orifice dans une cellule C (Fig. 6), rebondissent un certain nombre de fois sur les parois internes de la cellule et, au bout d'un certain temps, finissent par en ressortir par le même orifice.

Nous désignerons par n le nombre d'atomes polarisés pénétrant par unité de temps dans la cellule ; n est en général petit et la densité atomique à l'intérieur de la cellule suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les interactions entre atomes. De plus, si les parois internes de la cellule sont recouvertes d'un enduit convenable, on constate que les collisions sur la paroi affectent très peu l'état de spin des atomes [5]. Nous admettrons qu'il y a une probabilité par unité de temps $1/T_R$ pour que l'aimantation élémentaire introduite dans la cellule par un atome polarisé disparaisse, soit du fait d'une collision dépolarisante sur les parois, soit tout simplement parce que l'atome est ressorti de la cellule ; T_R est appelé "temps de relaxation". La cellule est plongée dans un champ magnétique $\mathbf{B}(t)$ comportant éventuellement une composante statique et une composante tournante. Le problème consiste à trouver l'équation d'évolution de l'aimantation globale $\mathscr{M}(t)$ des atomes se trouvant à l'instant t à l'intérieur de la cellule.

Ecrivons tout d'abord l'expression exacte de $\mathscr{M}(t)$:

$$\mathscr{M}(t) = \sum_{i=1}^{N} \langle \psi^{(i)}(t)|\mathbf{M}|\psi^{(i)}(t)\rangle = \sum_{i=1}^{N} \mathscr{M}^{(i)}(t) \tag{38}$$

3. On détecte par exemple la force électromotrice induite dans une bobine par les variations de $\mathscr{M}$ en fonction du temps.

4. Ce sont par exemple des atomes d'argent ou d'hydrogène dans l'état fondamental. On néglige pour simplifier tous les effets liés au spin du noyau atomique.

5. Par exemple, pour des atomes d'hydrogène rebondissant sur des parois de téflon, il faut des dizaines de milliers de collisions pour que le moment magnétique de l'atome d'hydrogène soit désorienté.

Dans (38), la sommation est étendue aux $\mathscr{N}$ spins qui sont déjà entrés dans la cellule et qui, à l'instant t, n'en sont pas encore ressortis et n'ont pas subi de collision dépolarisante ; $|\psi^{(i)}(t)\rangle$ est le vecteur d'état d'un tel spin (i) à l'instant t [nous ne comptons pas, dans (38), les spins qui ont subi une collision dépolarisante et ne sont pas encore sortis de la cellule, car leur contribution globale est nulle : leurs spins pointent au hasard dans toutes les directions].

Entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$, $\boldsymbol{\mathscr{M}}(t)$ varie pour trois raisons différentes :

(i) Une certaine proportion, $\mathrm{d}t/T_R$, des $\mathscr{N}$ spins précédents subit une collision dépolarisante ou sort de la cellule ; ces spins disparaissent de la sommation (38), et $\boldsymbol{\mathscr{M}}(t)$ diminue donc de :

$$\mathrm{d}\boldsymbol{\mathscr{M}}(t) = -\frac{\mathrm{d}t}{T_R}\,\boldsymbol{\mathscr{M}}(t) \tag{39}$$

(ii) Les autres spins évoluent librement dans le champ $\mathbf{B}(t)$. Nous avons vu au § 3 précédent que, pour chacun d'eux, l'évolution de la valeur moyenne de $\mathbf{M}$:

$$\boldsymbol{\mathscr{M}}^{(i)}(t) = \langle\psi^{(i)}(t)|\mathbf{M}|\psi^{(i)}(t)\rangle$$

obéit à la loi classique :

$$\boldsymbol{\mathscr{M}}^{(i)}(t) = \gamma\,\boldsymbol{\mathscr{M}}^{(i)}(t) \times \mathbf{B}(t)\mathrm{d}t \tag{40}$$

Le second membre de (40) étant linéaire par rapport à $\boldsymbol{\mathscr{M}}^{(i)}(t)$, la contribution de ces spins à la variation de $\boldsymbol{\mathscr{M}}(t)$ est donnée par :

$$\mathrm{d}\boldsymbol{\mathscr{M}}(t) = \gamma\,\boldsymbol{\mathscr{M}}(t) \times \mathbf{B}(t)\,\mathrm{d}t \tag{41}$$

(iii) Enfin, un certain nombre, $n\mathrm{d}t$, de spins nouveaux sont entrés dans la cellule ; chacun d'entre eux apporte à l'aimantation globale une contribution $\boldsymbol{\mu}_0$ égale à la valeur moyenne de $\mathbf{M}$ dans l'état $|+\rangle$ ($\boldsymbol{\mu}_0$ est parallèle à Oz et $|\boldsymbol{\mu}_0| = |\gamma|\hbar/2$) ; $\boldsymbol{\mathscr{M}}$ augmente donc de :

$$\mathrm{d}\boldsymbol{\mathscr{M}}(t) = n\boldsymbol{\mu}_0\mathrm{d}t \tag{42}$$

La variation globale de $\boldsymbol{\mathscr{M}}$ s'obtient en ajoutant (39), (41) et (42). En divisant par $\mathrm{d}t$, on obtient l'équation d'évolution de $\boldsymbol{\mathscr{M}}(t)$ (équation de Bloch) :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\mathscr{M}}(t) = n\boldsymbol{\mu}_0 - \frac{1}{T_R}\boldsymbol{\mathscr{M}}(t) + \gamma\boldsymbol{\mathscr{M}}(t) \times \mathbf{B}(t) \tag{43}$$

Nous avons établi (43) dans un cas précis et moyennant certaines hypothèses. Les caractéristiques de cette équation demeurent cependant valables pour un grand nombre d'autres expériences où la vitesse de variation de $\boldsymbol{\mathscr{M}}(t)$ apparaît sous la forme d'une somme de trois termes :

– un terme source (ici $n\boldsymbol{\mu}_0$) qui décrit la préparation du système. Il serait en effet impossible d'observer la résonance magnétique sans une polarisation préalable des spins, qui peut être réalisée par sélection dans un gradient de champ magnétique (exemple étudié ici), excitation optique polarisée (exemple étudié au § 2-d précédent), refroidissement de l'échantillon dans un champ statique élevé, etc.
– un terme d'amortissement $\left(\text{ici } -\frac{1}{T_R}\boldsymbol{\mathscr{M}}(t)\right)$ qui décrit la disparition, ou encore la “relaxation”, de l'aimantation globale sous l'effet de divers processus : collisions, disparition des atomes, changement de niveau atomique par émission spontanée (exemple étudié au § 2-d), etc.
– un terme décrivant la précession de $\boldsymbol{\mathscr{M}}(t)$ dans le champ $\mathbf{B}(t)$ [dernier terme de (43)].

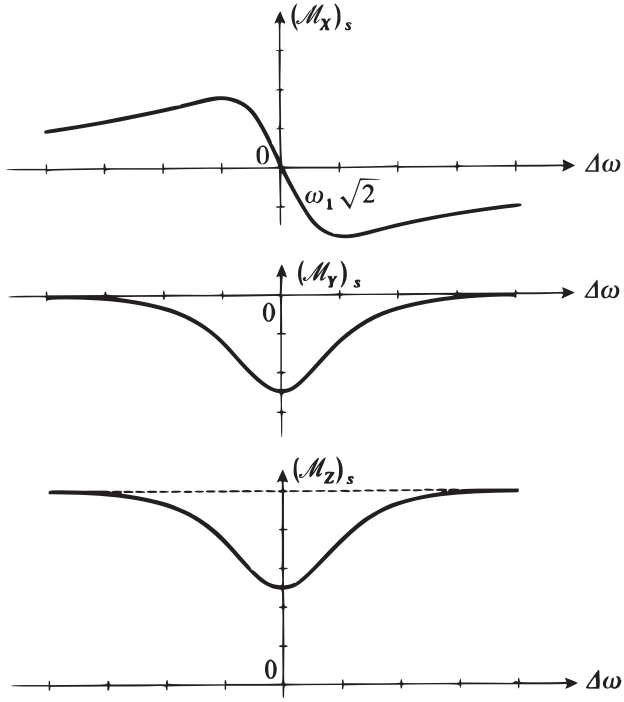


FIGURE 7 – *Variations en fonction de $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ des valeurs stationnaires des composantes de $\boldsymbol{\mathscr{M}}$ dans le référentiel tournant. On obtient pour $(\mathscr{M}_X)_S$ une courbe de dispersion, pour $(\mathscr{M}_Y)_S$ et $(\mathscr{M}_z)_S$ des courbes d'absorption. Les trois courbes ont la même largeur $2\sqrt{\omega_1^2 + (1/T_R)^2}$, qui augmente avec ω_1 ; elles ont été tracées en supposant que $\omega_1 = 1/T_R$ ("mi-saturation").*

4-b. Solution dans le cas d'un champ tournant

Lorsque le champ $\mathbf{B}(t)$ est la somme d'un champ statique $\mathbf{B}_0$ et d'un champ tournant $\mathbf{B}_1(t)$ tels que ceux qui ont été considérés plus haut, on peut résoudre exactement les équations (43). Comme dans les §§ 1 et 2, on utilise le passage dans le référentiel tournant $OXYZ$, par rapport auquel la variation relative de $\boldsymbol{\mathscr{M}}(t)$ est [$\mathbf{B}_{\text{eff}}$ est défini par l'équation (10)] :

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\mathscr{M}}\right)_{\text{rel}} = n\boldsymbol{\mu}_0 - \frac{1}{T_R}\boldsymbol{\mathscr{M}} + \gamma\boldsymbol{\mathscr{M}} \times \mathbf{B}_{\text{eff}} \tag{44}$$

En projetant cette équation sur OX, OY et OZ, on obtient un système de trois équations différentielles linéaires à coefficients constants dont la solution stationnaire (va-

lable au bout d'un temps très supérieur à T_R) est :

$$
\begin{aligned}
(\mathscr{M}_X)_S &= -n\boldsymbol{\mu}_0 T_R \,\frac{\omega_1 \Delta\omega}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + (1/T_R)^2} \\
(\mathscr{M}_Y)_S &= -n\mu_0 T_R \,\frac{\omega_1}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + (1/T_R)^2} \\
(\mathscr{M}_Z)_S &= n\mu_0 T_R \left[1 - \frac{\omega_1^2}{(\Delta\omega)^2 + \omega_1^2 + (1/T_R)^2}\right]
\end{aligned} \tag{45}
$$

Les trois composantes de l'aimantation stationnaire $(\boldsymbol{\mathscr{M}})_S$ ont, lorsque le champ B_0 varie, des variations résonnantes autour de la valeur $B_0 = -\omega/\gamma$ (*cf.* Fig. 7) : $(\mathscr{M}_Y)_S$ et $(\mathscr{M}_Z)_S$ donnent des courbes d'absorption (courbes de Lorentz de largeur $2\sqrt{\omega_1^2 + (1/T_R)^2/\gamma}$) ; $(\boldsymbol{\mathscr{M}}_X)_S$ donne une courbe de dispersion (de même largeur).

Références et conseils de lecture :

Feynman II (7.2), Chap. 35 ; Cagnac et Pebay-Peyroula (11-2), Chap. IX §5, X §5, XI §§2 à 5, XIX §3 ; Kuhn (11.1), §VI, D.

Voir références de la section 14 de la bibliographie, en particulier : Abragam (14.1) et Slichter (14.2).

Complément G_{IV}

Etude de la molécule d'ammoniac au moyen d'un modèle simple

1. Description du modèle

Dans la molécule d'ammoniac NH_3, les trois atomes d'hydrogène forment la base d'une pyramide dont l'azote occupe le sommet (*cf.* Fig. 1). Nous allons étudier cette molécule en partant d'un modèle simplifié dont les caractéristiques sont les suivantes : l'atome d'azote, beaucoup plus lourd que ses partenaires, est immobile ; les atomes d'hydrogène forment un triangle équilatéral de côté invariable et dont l'axe passe toujours par l'atome d'azote ; l'énergie potentielle du système est alors fonction d'un seul paramètre, la distance (algébrique) x entre l'azote et le plan défini par les trois hydrogènes[1]. L'allure de cette énergie potentielle $V(x)$

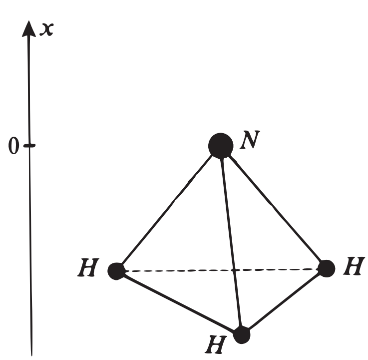


FIGURE *1 – Schéma de la molécule d'ammoniac ; x désigne la distance algébrique entre le plan des hydrogènes et l'atome d'azote, supposé immobile.*

est donnée par la courbe en traits pleins de la Figure 2. La symétrie du problème

1. Dans ce modèle à une dimension, il n'est évidemment pas question de tenir compte des effets liés à la rotation de la molécule.

par rapport au plan $x = 0$ impose à $V(x)$ d'être une fonction paire de x. Les deux minimums de $V(x)$ correspondent à deux configurations symétriques de la molécule dans lesquelles, classiquement, elle est stable ; nous choisissons l'origine des énergies de façon que son énergie soit alors nulle. La barrière de potentiel en $x = 0$, de hauteur V_1, traduit le fait que, si l'azote est dans le plan des hydrogènes, il les repousse. Enfin, la croissance de $V(x)$ lorsque $|x|$ est supérieur à b correspond à la force de liaison chimique qui assure la cohésion de la molécule.

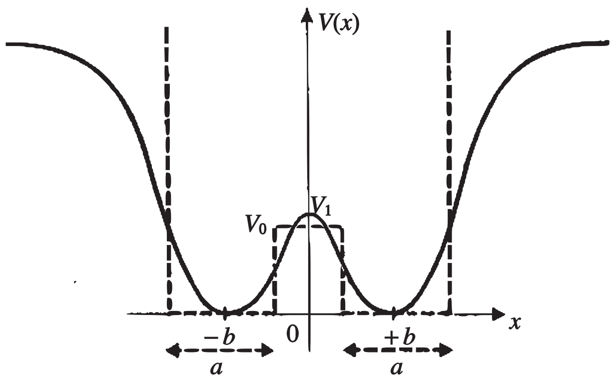


FIGURE *2 – Variations en fonction de x de l'énergie potentielle $V(x)$ de la molécule. $V(x)$ présente deux minimums (positions d'équilibre classiques), séparés par une barrière de potentiel due à la répulsion, pour $|x|$ petit, entre l'atome d'azote et les trois hydrogènes. En traits tiretés, on a représenté un "potentiel carré" utilisé pour approximer $V(x)$.*

Dans ce modèle, nous sommes donc ramenés à un problème à une dimension, celui d'une particule fictive de masse m (on peut montrer que la "masse réduite" m du système est égale à $\frac{3m_H m_N}{3m_H + m_N}$) soumise à l'action du potentiel $V(x)$. Quels sont dans ces conditions les niveaux d'énergie que prédit la mécanique quantique ? Deux différences principales peuvent apparaître avec la mécanique classique :

(i) La relation de Heisenberg interdit à la molécule d'avoir une énergie égale au minimum de $V(x)$, qui est choisi comme origine $V_{min} = 0$; nous avons déjà vu dans les Compléments C_I et M_{III} pourquoi cette énergie doit être supérieure à V_{min}.

(ii) Classiquement, la barrière de potentiel en $x = 0$ est infranchissable pour une particule d'énergie inférieure à V_1 : l'atome d'azote reste alors toujours du même côté du plan des hydrogènes, et la molécule ne peut s'inverser. Quantiquement, la particule peut, même si son énergie est inférieure à V_1, franchir cette barrière par effet tunnel (*cf.* Chap. I, § D-2-c) : l'inversion de la molécule est toujours possible. Ce sont les conséquences de cet effet que nous allons discuter dans la suite.

Nous ne nous intéressons ici qu'à une discussion qualitative des phénomènes physiques et non à un calcul quantitatif précis qui n'aurait pas grande signification dans ce modèle approché ; par exemple, nous cherchons à mettre en évidence l'existence d'une fréquence d'inversion de la molécule d'ammoniac, sans donner une valeur exacte ni même approximative de cette fréquence. Aussi allons-nous simplifier encore le problème, et remplacer la fonction $V(x)$ par le potentiel carré dessiné en tirets sur la Figure 2 [deux marches de potentiel infinies en $x = \pm(b + a/2)$, une barrière de potentiel de hauteur V_0, centrée en $x = 0$ et de largeur $(2b - a)$].

2. Fonctions propres et valeurs propres de l'hamiltonien

2-a. Barrière de potentiel infinie

Avant de calculer les fonctions propres et valeurs propres de l'hamiltonien correspondant au potentiel "carré" de la Figure 2, nous allons dans une première étape supposer que la barrière de potentiel V_0 est infinie (auquel cas il n'y a plus d'effet tunnel possible). Ceci nous permettra de mieux comprendre ensuite les conséquences de l'effet tunnel à travers la barrière de potentiel finie de la Figure 2. Nous considérons donc tout d'abord une particule soumise à un potentiel $\widetilde{V}(x)$ constitué de deux puits infinis de largeur a et centrés en $x = \pm b$ (Fig. 3). Si la particule est dans l'un de ces deux puits, elle ne peut évidemment pas passer dans l'autre.

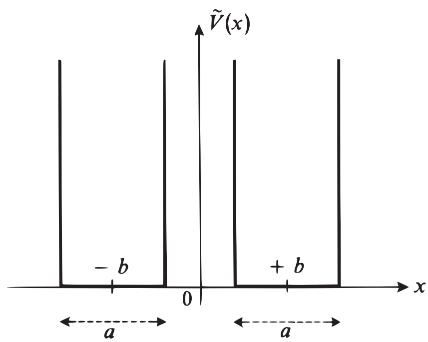


FIGURE *3 – Quand la hauteur V_0 de la barrière de potentiel de la Figure 2 est grande, on est en présence de deux puits de potentiel pratiquement infinis, de largeur a, dont les centres sont distants de 2b.*

Chacun des deux puits de la Figure 3 est semblable à celui qui a été étudié dans le Complément H_I au § 2-c-β ; nous pourrons donc utiliser les résultats obtenus dans ce complément. Les énergies possibles de la particule sont :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \tag{1}$$

avec :

$$k_n = \frac{n\pi}{a} \tag{2}$$

(où n est un nombre entier positif). Chacune de ces valeurs de l'énergie est dégénérée deux fois, car il lui correspond les deux fonctions d'onde :

$$\varphi_1^n(x) = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{2}{a}} \sin\left[k_n\left(b + \dfrac{a}{2} - x\right)\right] & \text{si} \quad b - \dfrac{a}{2} \leq x \leq b + \dfrac{a}{2} \\ 0 & \text{partout ailleurs.} \end{cases}$$
$$\varphi_2^n(x) = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{2}{a}} \sin\left[k_n\left(b + \dfrac{a}{2} + x\right)\right] & \text{si} \quad b - \dfrac{a}{2} \leq -x \leq b + \dfrac{a}{2} \\ 0 & \text{partout ailleurs.} \end{cases} \tag{3}$$

Dans l'état $|\varphi_1^n\rangle$, la particule se trouve dans le puits infini de droite ; dans l'état $|\varphi_2^n\rangle$, elle est dans celui de gauche.

La Figure 4 représente les deux premiers niveaux d'énergie de la molécule, qui sont doublement dégénérés. La fréquence de Bohr $(E_2 - E_1)/h$ associée à ces deux niveaux correspond, comme nous l'avons déjà vu dans le Complément A$_{\text{III}}$ (§ 2-b), au mouvement de va-et-vient de la particule entre les deux parois du puits de droite (ou de gauche) lorsque son état est une superposition linéaire de $|\varphi_1^1\rangle$ et $|\varphi_1^2\rangle$ (ou de $|\varphi_2^1\rangle$ et $|\varphi_2^2\rangle$). Physiquement, une telle oscillation représente une vibration moléculaire du plan des trois hydrogènes autour de sa position d'équilibre stable correspondant à $x = +b$ (ou $x = -b$). La fréquence de cette oscillation tombe dans l'infrarouge.

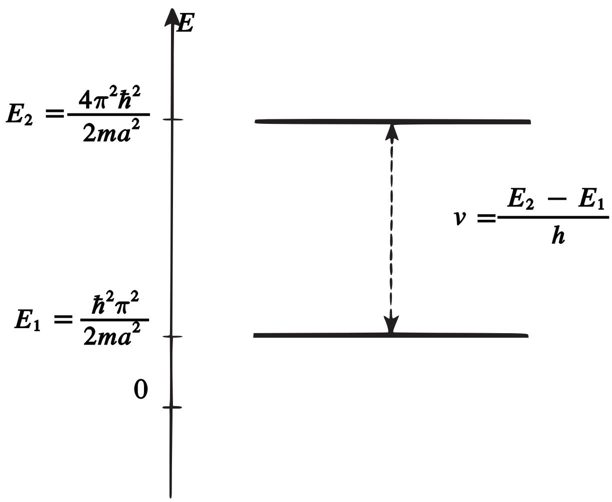


FIGURE *4* – *Premiers niveaux d'énergie obtenus dans les puits de potentiel de la Figure 3. L'oscillation du système dans l'un des deux puits à la fréquence de Bohr* $\nu = (E_2 - E_1)/h$ *schématise la vibration de la molécule autour de l'une de ses deux positions d'équilibre classiques.*

Pour la suite des calculs, il est commode de changer de base, dans chacun des sous-espaces propres de l'hamiltonien de la particule. La fonction $V(x)$ étant paire, cet hamiltonien H commute avec l'opérateur parité Π (*cf.* Complément F$_{\text{II}}$, § 4). Dans ce cas, on peut trouver une base de vecteurs propres de H qui sont, soit pairs, soit impairs ; ces vecteurs ont pour fonctions d'onde les combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques :

$$\begin{aligned} \varphi_s^n(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1^n(x) + \varphi_2^n(x)] \\ \varphi_a^n(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1^n(x) - \varphi_2^n(x)] \end{aligned} \tag{4}$$

Dans les états $|\varphi_s^n\rangle$ et $|\varphi_a^n\rangle$, on peut trouver la particule dans l'un ou l'autre des deux puits de potentiel.

Dans la suite, nous nous limiterons à l'étude du niveau fondamental, pour lequel les fonctions d'onde $\varphi_1^1(x)$, $\varphi_2^1(x)$, $\varphi_s^1(x)$ et $\varphi_a^1(x)$ sont représentées sur la Figure 5.

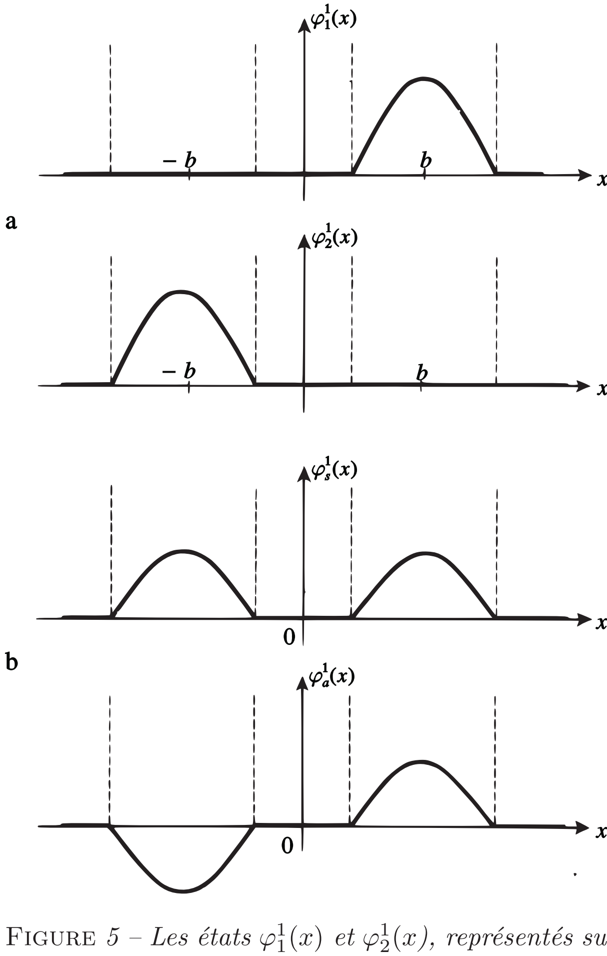


FIGURE 5 – *Les états $\varphi_1^1(x)$ et $\varphi_2^1(x)$, représentés sur la figure a, sont des états stationnaires de même énergie, localisés respectivement dans le puits de droite et celui de gauche de la Figure 3. Pour utiliser la symétrie du problème, il est plus commode de prendre comme états stationnaires les états symétrique $\varphi_s^1(x)$ et antisymêtrique $\varphi_a^1(x)$, combinaisons linéaires de $\varphi_1^1(x)$ et $\varphi_2^1(x)$ (figure b).*

2-b. Barrière de potentiel finie

Cherchons l'allure des fonctions propres des premiers niveaux d'énergie lorsque V_0 a une valeur finie (que nous supposerons toutefois supérieure à l'énergie de ces niveaux).

A l'intérieur des deux puits de potentiels "carrés" (dessinés en pointillés sur la Figure 2), $V(x) = 0$. La fonction d'onde est donc de la forme :

$$\begin{aligned} \chi(x) &= A \sin\left[k\left(b + \frac{a}{2} - x\right)\right] \quad \text{si} \quad b - \frac{a}{2} \leq x \leq b + \frac{a}{2} \\ \chi(x) &= A' \sin\left[k\left(b + \frac{a}{2} + x\right)\right] \quad \text{si} \quad b - \frac{a}{2} \leq -x \leq b + \frac{a}{2} \end{aligned} \tag{5}$$

où k est relié à l'énergie E du niveau par l'égalité :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{6}$$

Comme dans le paragraphe précédent, $\chi(x)$ s'annule toujours en $x = \pm(b + a/2)$, car $V(x)$ devient infini en ces deux points. Par contre, V_0 étant fini, $\chi(x)$ ne s'annule plus en $x = \pm(b - a/2)$; par suite, k ne satisfait plus à la relation (2).

Cette fois encore, comme $V(x)$ est pair, nous pouvons chercher des fonctions propres de l'hamiltonien, $\chi_s(x)$ et $\chi_a(x)$, qui soient respectivement paire et impaire. Désignons par A_s et A'_s, A_a et A'_a les valeurs des coefficients A et A', introduits en (5), et correspondant à $\chi_s(x)$ et $\chi_a(x)$. On a évidemment :

$$\begin{aligned} A'_s &= A_s \\ A'_a &= -A_a \end{aligned} \tag{7}$$

Les valeurs propres associées à χ_s et χ_a seront désignées par E_s et E_a, ce qui permet, à partir de (6), de définir les valeurs correspondantes k_s et k_a du paramètre k.

Dans l'intervalle $-(b - a/2) \leq x \leq +(b - a/2)$, la fonction d'onde n'est plus nulle comme précédemment, car V_0 est fini : elle doit être une combinaison linéaire, paire ou impaire suivant qu'il s'agit de χ_s ou χ_a, d'exponentielles $\mathrm{e}^{q_{s,a}x}$ et $\mathrm{e}^{-q_{s,a}x}$, où q_s et q_a sont définis à partir de $E_{s,a}$ et V_0 par :

$$q_{s,a} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E_{s,a})} = \sqrt{\alpha^2 - k_{s,a}^2} \tag{8}$$

On a posé :

$$V_0 = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \tag{9}$$

Donc, pour $-(b - a/2) \leq \ x \ \leq (b - a/2)$, les fonctions χ_s et χ_a s'écrivent :

$$\begin{aligned} \chi_s(x) &= B_s \ \mathrm{Ch}(q_s x) \\ \chi_a(x) &= B_a \ \mathrm{Sh}(q_a x) \end{aligned} \tag{10}$$

Il ne reste plus maintenant qu'à raccorder les fonctions propres et leurs dérivées en $x = \pm(b - a/2)$. La solution paire $\chi_s(x)$ doit donc vérifier les conditions :

$$\begin{aligned} A_s \sin(k_s a) &= B_s \ \mathrm{Ch}\left[q_s\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \\ -A_s k_s \cos(k_s a) &= B_s q_s \ \mathrm{Sh}\left[q_s\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \end{aligned} \tag{11}$$

A_s et B_s ne pouvant être simultanément nuls, effectuons le rapport des équations (11) :

$$\text{tg}(k_s a) = -\frac{k_s}{q_s} \text{ Coth}\left[q_s\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \tag{12}$$

Pour la solution impaire $\chi_a(x)$, on obtiendrait de même :

$$\text{tg}(k_a a) = -\frac{k_a}{q_s} \text{ Th}\left[q_a\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \tag{13}$$

Si l'on remplace q_s et q_a par leur valeur en fonction de k_s et k_a, les relations (12) et (13) s'écrivent :

$$\text{tg}(k_s a) = -\frac{k_s}{\sqrt{\alpha^2 - k_s^2}} \text{ Coth}\left[\sqrt{\alpha^2 - k_s^2}\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \tag{14}$$

et :

$$\text{tg}(k_a a) = -\frac{k_a}{\sqrt{\alpha^2 - k_a^2}} \text{ Th}\left[\sqrt{\alpha^2 - k_a^2}\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \tag{15}$$

Le problème est donc résolu en principe : les relations (14) et (15) expriment la quantification de l'énergie puisqu'elles donnent les valeurs possibles de k_s et k_a et donc, grâce à la relation (6), les énergies E_s et E_a (à condition qu'elles soient inférieures à V_0). La résolution des équations transcendantes (14) et (15) peut se faire par exemple graphiquement. On trouve un certain nombre de racines : k_s^1, k_s^2,..., k_a^1, k_a^2... La racine k_s^n diffère de k_a^n, car les équations (14) et (15) ne sont pas les mêmes : *les énergies* E_s^n et E_a^n *sont donc différentes.* Bien sûr, lorsque V_0 devient très grand, k_s^n et k_a^n tendent tous deux vers la valeur $n\pi/a$ trouvée au paragraphe précédent ; on peut le voir en faisant tendre α vers l'infini dans les équations (14) et (15), ce qui donne $\text{tg}(k_{s,a}a) = 0$, équation équivalente à (2). Les énergies E_s^n et E_a^n tendent donc vers la valeur $E_n = \hbar^2 n^2 \pi^2 / 2ma^2$ calculée au paragraphe précédent lorsque V_0 tend vers l'infini. Enfin, on conçoit aisément que, plus V_0 est grand devant E_n, plus les deux énergies E_s^n et E_a^n sont rapprochées l'une de l'autre.

La valeur exacte de E_s^n et E_a^n nous importe peu ici. Nous nous contenterons d'esquisser l'allure du spectre d'énergie sur la Fig. 6, où nous avons représenté ce que deviennent les énergies des niveaux E_1 et E_2 de la Figure 4 lorsqu'on tient compte du fait que la barrière de potentiel a une hauteur V_0 finie. On voit que l'effet tunnel à travers cette barrière lève la dégénérescence de E_1 et E_2 en donnant naissance à des doublets (E_s^1, E_a^1) et (E_s^2, E_a^2) (nous supposons bien sûr que toutes ces énergies sont inférieures à V_0). Comme le doublet (E_s^1, E_a^1) est le plus profond, on conçoit que $|E_s^1 - E_a^1| < |E_s^2 - E_a^2|$. Enfin, la distance entre doublets est beaucoup plus grande que la séparation à l'intérieur de chaque doublet (expérimentalement, on trouve un facteur de l'ordre de mille entre les deux). Ces séparations permettent d'ailleurs de définir de nouvelles pulsations de Bohr :

$$\Omega_1 = \frac{E_a^1 - E_s^1}{\hbar} \quad , \quad \Omega_2 = \frac{E_a^2 - E_s^2}{\hbar}, \ldots$$

dont nous étudierons la signification physique au paragraphe suivant (les transitions correspondantes sont repérées par des flèches sur la Figure 6).

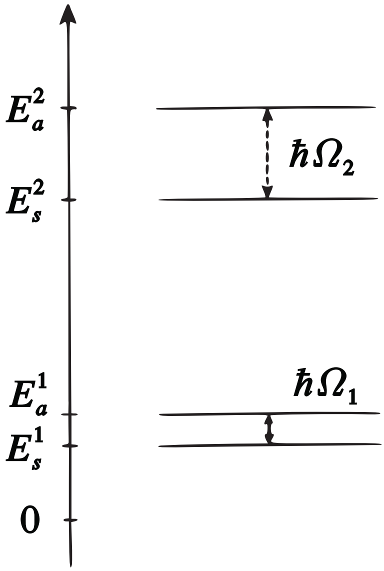


FIGURE 6 – *Lorsqu'on tient compte du fait que la hauteur V_0 de la barrière est finie, on trouve que le spectre d'énergie de la Figure 4 est modifié : chaque niveau se scinde en deux niveaux distincts. Les fréquences de Bohr $\Omega_1/2\pi$ et $\Omega_2/2\pi$, qui correspondent au passage par effet tunnel d'un puits à l'autre, sont les fréquences d'inversion de la molécule d'ammoniac pour les deux premiers niveaux de vibration. L'effet tunnel est plus important dans le niveau de vibration supérieur, de sorte que $\Omega_2 > \Omega_1$.*

Enfin, sur la Figure 7, nous avons représenté l'allure des fonctions propres $\chi_s^1(x)$ et $\chi_a^1(x)$ qui sont données par les équations (5), (7) et (10), une fois que k_s^1 et k_a^1 ont été déterminés à partir de (14) et (15). On voit qu'elles ressemblent beaucoup aux fonctions $\varphi_s^1(x)$ et $\varphi_a^1(x)$ de la Figure 5, la différence essentielle étant que la fonction d'onde n'est maintenant plus nulle dans l'intervalle $-(b-a/2) \leq x \leq (b-a/2)$. On comprend également l'intérêt qu'il y avait à introduire au paragraphe précédent la base φ_s^1 et φ_a^1 : les fonctions propres χ_s^1 et χ_a^1 en présence d'effet tunnel ressemblent beaucoup plus à φ_s^1 et φ_a^1 qu'à φ_1^1 et φ_2^1.

2-c. Evolution de la molécule. Fréquence d'inversion

Supposons que, à l'instant $t = 0$, la molécule soit dans l'état :

$$|\psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\chi_s^1\rangle + |\chi_a^1\rangle\right] \tag{16}$$

Le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ à l'instant t peut être obtenu en utilisant la formule générale (D-54) du Chapitre III ; on obtient :

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{e}^{-i\frac{E_s^1+E_a^1}{2\hbar}t}\left[\mathrm{e}^{+i\Omega_1 t/2}|\chi_s^1\rangle + \mathrm{e}^{-i\Omega_1 t/2}|\chi_a^1\rangle\right] \tag{17}$$

On en déduit la densité de probabilité :

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{1}{2}\left[\chi_s^1(x)\right]^2 + \frac{1}{2}\left[\chi_a^1(x)\right]^2 + \cos(\Omega_1 t)\chi_s^1(x)\chi_a^1(x) \tag{18}$$

Les variations en fonction du temps de cette densité de probabilité peuvent aisément être obtenues graphiquement à partir des courbes de la Figure 7. Elles sont représentées sur la Figure 8. Pour $t = 0$ (Fig. 8-a), on voit que l'état initial choisi

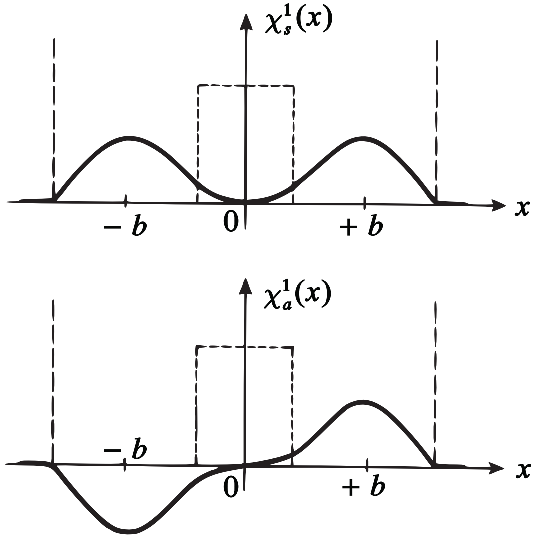


FIGURE 7 – *Fonctions d'onde associées aux niveaux E_s^1 et E_a^1 de la Figure 6. On notera l'analogie avec les fonctions de la Figure 2-b ; cependant, ces nouvelles fonctions ne s'annulent pas dans l'intervalle $-b + a/2 \leq x \leq b - a/2$.*

en (16) correspond à une densité de probabilité qui est concentrée dans le puits de droite (dans le puits de gauche les fonctions χ_s^1 et χ_a^1 ont des signes opposés et des valeurs absolues très voisines, de sorte que leur somme est pratiquement nulle). On peut donc dire qu'initialement la particule est pratiquement dans le puits de droite. Au temps $t = \pi/2\Omega_1$ (Fig. 8-b), elle est passée de façon appréciable par effet tunnel dans le puits de gauche, s'y retrouve pratiquement à l'instant $t = \pi/\Omega_1$(Fig. 8-c), puis effectue le mouvement inverse (Figures 8-d et 8-e).

La particule fictive passe donc d'un côté à l'autre de la barrière de potentiel avec la fréquence $\Omega_1/2\pi$, ce qui signifie que le plan des atomes d'hydrogène passe alternativement d'un côté à l'autre de l'atome d'azote ; c'est pourquoi la fréquence $\Omega_1/2\pi$ est appelée *fréquence d'inversion* de la molécule. Notons bien que cette fréquence d'inversion n'a pas d'analogue classique, puisque son existence est liée à l'effet tunnel de la particule fictive à travers la barrière de potentiel.

L'atome d'azote ayant tendance à attirer vers lui les électrons des trois atomes d'hydrogène, la molécule d'ammoniac possède un dipôle électrique proportionnel à la valeur moyenne $\langle X \rangle$ de la position de la particule fictive que nous avons étudiée ; on voit sur la Figure 8 que ce dipôle est une fonction oscillante du temps. Dans ces conditions, la molécule d'ammoniac est susceptible d'émettre ou d'absorber du rayonnement électromagnétique, de fréquence $\Omega_1/2\pi$.

Expérimentalement, on constate qu'il en est bien ainsi ; la valeur de Ω_1 tombe dans le domaine des ondes centimétriques. En radioastronomie, on a pu mettre en évidence l'émission et l'absorption d'ondes électromagnétiques de cette fréquence par des molécules d'ammoniac se trouvant dans l'espace interstellaire. Signalons également que le principe du maser à ammoniac repose sur l'émission stimulée de ces ondes par la molécule NH_3.

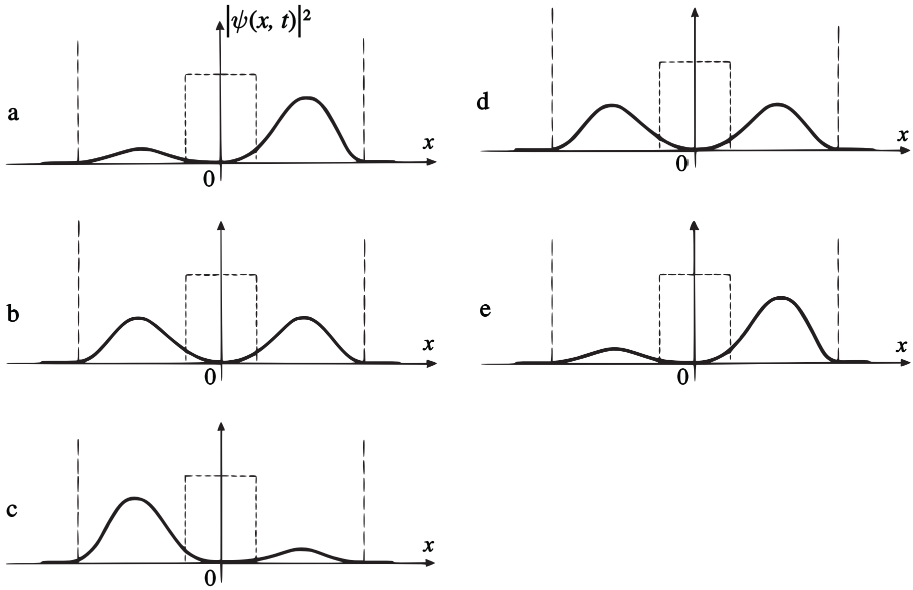


FIGURE 8 – *Evolution d'un paquet d'ondes obtenu en superposant les deux fonctions d'onde stationnaires de la Figure 7. La particule est initialement dans le puits de droite (fig. a), passe par effet tunnel dans le puits de gauche (fig. b) et, au bout d'un certain temps, y est localisée (fig. c) ; puis elle repasse dans le puits de droite (fig. d), revient à l'état initial (fig. e), et ainsi de suite.*

3. La molécule d'ammoniac considérée comme un système à deux niveaux

Nous voyons sur la Figure 6 que nous avons une situation analogue à celle évoquée dans l'introduction du § C du Chapitre IV : le système étudié possède deux niveaux E_s^1 et E_a^1 très proches l'un de l'autre et très éloignés de tous les autres niveaux E_s^2, E_a^2... Si l'on s'intéresse uniquement aux deux niveaux E_s^1 et E_a^1, on peut "oublier" tous les autres (la justification d'une telle approximation sera donnée dans le cadre de la théorie des perturbations au Chapitre XI).

Nous allons donc reprendre l'étude précédente d'un point de vue légèrement différent, et montrer que les considérations générales du Chapitre IV concernant les systèmes à deux niveaux peuvent être appliquées à la molécule d'ammoniac. Ce point de vue nous permettra en outre d'étudier très simplement l'effet d'un champ électrique statique extérieur sur cette molécule.

3-a. Espace des états

L'espace des états que nous allons considérer est engendré par les deux vecteurs orthogonaux $|\varphi_1^1\rangle$ et $|\varphi_2^1\rangle$, dont les fonctions d'onde sont données en (3) ; comme nous l'avons expliqué plus haut, nous ignorons les autres états $|\varphi_1^n\rangle$ et $|\varphi_2^1\rangle$ pour lesquels $n > 1$. Dans les états $|\varphi_1^1\rangle$ et $|\varphi_2^1\rangle$, l'atome d'azote est soit au-dessus, soit au-dessous du plan des hydrogènes. Nous avons introduit en (4) une seconde

base orthonormée de l'espace des états, constituée par les vecteurs pair et impair :

$$\begin{aligned} |\varphi_s^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\varphi_1^1\rangle + |\varphi_2^1\rangle\right] \\ |\varphi_a^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\varphi_1^1\rangle - |\varphi_2^1\rangle\right] \end{aligned} \tag{19}$$

Dans ces deux derniers états, on a la même probabilité de trouver l'azote au-dessus ou au-dessous du plan des hydrogènes.

3-b. Niveaux d'énergie. Levée de la dégénérescence due à la transparence de la barrière de potentiel

Lorsque la hauteur V_0 de la barrière de potentiel est infinie, les états $|\varphi_1^1\rangle$ et $|\varphi_2^1\rangle$ ont la même énergie (comme d'ailleurs les états $|\varphi_s^1\rangle$ et $|\varphi_a^1\rangle$) de sorte que H_0, hamiltonien du système, s'écrit :

$$H_0 = E_1 \times \mathbb{1} \tag{20}$$

(où $\mathbb{1}$ est l'opérateur identité dans l'espace des états à deux dimensions).

Pour tenir compte phénoménologiquement du fait que la barrière n'est pas infinie, ajoutons à H_0 une perturbation W non diagonale dans la base $|\varphi_1^1\rangle, |\varphi_2^1\rangle$ et représentée par la matrice :

$$W = -A \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{21}$$

où A est un coefficient réel et positif [2].

Si l'on veut trouver les états stationnaires de la molécule, il faut alors diagonaliser l'opérateur hamiltonien total $H = H_0 + W$, dont la matrice s'écrit :

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & -A \\ -A & E_1 \end{pmatrix} \tag{22}$$

Un calcul élémentaire donne les valeurs propres et les vecteurs propres de H :

$$\begin{array}{llll} E_1 + A & \text{correspondant au ket propre} & & |\varphi_a^1\rangle \\ E_1 - A & \quad '' \quad\quad '' & \quad '' & |\varphi_s^1\rangle \end{array} \tag{23}$$

Nous voyons que, sous l'effet de la perturbation W, les deux niveaux, qui étaient dégénérés lorsque A était nul, se séparent ; il apparaît une différence d'énergie égale à $2A$ et les nouveaux états propres sont les états $|\varphi_s^1\rangle$ et $|\varphi_a^1\rangle$. Nous retrouvons donc bien les résultats du § 2.

2. On est en effet obligé de supposer $A > 0$ pour retrouver la disposition relative des niveaux E_s^1 et E_a^1 de la Figure 6 [voir les valeurs propres (23)].

Si, à l'instant $t = 0$, la molécule est dans l'état $|\varphi_1^1\rangle$:

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_1^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\varphi_s^1\rangle + |\varphi_a^1\rangle\right] \tag{24}$$

le vecteur d'état à l'instant t sera :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{e}^{-iE_1t/\hbar}\left[\mathrm{e}^{iAt/\hbar}|\varphi_s^1\rangle + \mathrm{e}^{-iAt/\hbar}|\varphi_a^1\rangle\right] \\ &= \mathrm{e}^{-iE_1t/\hbar}\left[\cos\left(\frac{At}{\hbar}\right)|\varphi_1^1\rangle + i\sin\left(\frac{At}{\hbar}\right)|\varphi_2^1\rangle\right] \end{aligned} \tag{25}$$

Lors d'une mesure effectuée à l'instant t, on a donc une probabilité $\cos^2(At/\hbar)$ de trouver la molécule dans l'état $|\varphi_1^1\rangle$ (atome d'azote au-dessus du plan des hydrogènes) et $\sin^2(At/\hbar)$ de la trouver dans l'état $|\varphi_2^1\rangle$ (atome d'azote au-dessous). Nous retrouvons donc bien que, sous l'effet du couplage W, la molécule d'ammoniac s'inverse de manière périodique.

Remarque:

La description (phénoménologique) de l'effet de la barrière de potentiel finie par une perturbation W donnée par (21) est moins précise que l'étude développée plus haut, puisque l'on obtient ici des fonctions propres $\varphi_s^1(x)$ et $\varphi_a^1(x)$ qui s'annulent dans la région $(-b + a/2) \leq x \leq (b - a/2)$, à la différence de χ_s^1 et χ_a^1. La présente description, beaucoup plus simple, permet néanmoins de rendre compte des deux effets physiques fondamentaux : levée de dégénérescence de la multiplicité E_1 ; oscillation périodique de la molécule entre les états $|\varphi_1^1\rangle$ et $|\varphi_2^1\rangle$ (inversion).

3-c. Influence d'un champ électrique statique

Nous avons vu plus haut que, dans les états $|\varphi_1^1\rangle$ et $|\varphi_2^1\rangle$, le moment dipolaire électrique de la molécule prend deux valeurs opposées que nous noterons $+\eta$ et $-\eta$. Si nous désignons par D l'observable associée à cette grandeur physique, on peut donc supposer que D est représentée dans la base $\{|\varphi_1^1\rangle, |\varphi_2^1\rangle\}$ par une matrice diagonale dont les valeurs propres sont $+\eta$ et $-\eta$:

$$D = \begin{pmatrix} \eta & 0 \\ 0 & -\eta \end{pmatrix} \tag{26}$$

Lorsque la molécule est plongée dans un champ électrique[3] statique $\mathscr{E}$, l'énergie d'interaction avec ce champ s'écrit :

$$W'(\mathscr{E}) = -\mathscr{E}D \tag{27}$$

3. Nous supposons ici pour simplifier que ce champ est parallèle à l'axe Ox de la Figure 1 (modèle à une dimension)

Ce terme de l'hamiltonien [4] est représenté dans la base $\{|\varphi_1^1\rangle, |\varphi_2^1\rangle\}$ par la matrice :

$$W'(\varepsilon) = -\eta\varepsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{28}$$

Ecrivons alors la matrice représentant, dans la base $\{|\varphi_1^1\rangle, |\varphi_2^1\rangle\}$, l'opérateur hamiltonien total de la molécule $H_0 + W + W'(\mathscr{E})$:

$$H_0 + W + W'(\mathscr{E}) = \begin{pmatrix} E_1 - \eta\mathscr{E} & -A \\ -A & E_1 + \eta\mathscr{E} \end{pmatrix} \tag{29}$$

Cette matrice peut être aisément diagonalisée ; ses énergies propres E_+ et E_- et ses vecteurs propres $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ sont donnés par :

$$\begin{aligned} E_+ &= E_1 + \sqrt{A^2 + \eta^2\mathscr{E}^2} \\ E_- &= E_1 - \sqrt{A^2 + \eta^2\mathscr{E}^2} \end{aligned} \tag{30}$$

et :

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \cos\frac{\theta}{2}\ |\varphi_1^1\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\ |\varphi_2^1\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \sin\frac{\theta}{2}\ |\varphi_1^1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\ |\varphi_2^1\rangle \end{aligned} \tag{31}$$

où l'on a posé :

$$\text{tg}\theta = -\frac{A}{\eta\mathscr{E}} \qquad (0 \leq \theta < \pi) \tag{32}$$

[*cf.* Complément B_{IV}, relations (9), (10), (22) et (23) ; comme A est réel et négatif, l'angle φ introduit dans ce complément vaut ici π].

Lorsque $\mathscr{E}$ est nul, $\theta = \pi/2$, et on retrouve bien les résultats du § 3-b :

$$\begin{aligned} E_+(\mathscr{E} = 0) &= E_1 + A \\ E_-(\mathscr{E} = 0) &= E_1 - A \end{aligned} \tag{33}$$

avec :

$$\begin{aligned} |\psi_+(\mathscr{E} = 0)\rangle &= |\varphi_a^1\rangle \\ |\psi_-(\mathscr{E} = 0)\rangle &= |\varphi_s^1\rangle \end{aligned} \tag{34}$$

Lorsque, $\mathscr{E}$ étant quelconque, A est nul (ce qui correspond à une barrière de potentiel parfaitement opaque), on obtient :

$$\begin{aligned} E_+(A = 0) &= E_1 + \eta|\mathscr{E}| \\ E_-(A = 0) &= E_1 - \eta|\mathscr{E}| \end{aligned} \tag{35}$$

4. Dans $W'(\mathscr{E})$, D est une observable alors que $\mathscr{E}$ est une grandeur classique imposée de l'extérieur(*cf.* note 1 du Complément F_{IV}).

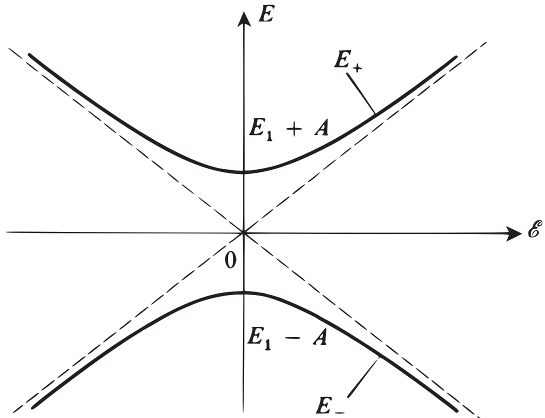


FIGURE *9 – Influence d'un champ électrique $\mathscr{E}$ sur les deux premiers niveaux de la molécule d'ammoniac (leur séparation 2A en champ nul est due au couplage par effet tunnel). Pour $\mathscr{E}$ faible, la molécule acquiert un moment dipolaire proportionnel à $\mathscr{E}$, et l'énergie correspondante varie en $\mathscr{E}^2$. Pour $\mathscr{E}$ grand, le moment dipolaire tend vers une limite (correspondant à l'atome d'azote soit au-dessus, soit au-dessous du plan des hydrogènes), et l'énergie devient une fonction linéaire de $\mathscr{E}$.*

avec, si $\mathscr{E}$ est positif[5] :

$$\begin{aligned} &|\psi_-(A=0)\rangle = |\varphi_1^1\rangle \\ &|\psi_+(A=0)\rangle = -|\varphi_2^1\rangle \end{aligned} \tag{36}$$

Dans ce cas, les énergies varient donc linéairement avec $\mathscr{E}$ (*cf.* droites en pointillés de la Figure 9). Physiquement, on comprend bien les résultats (35) et (36) : lorsque le champ électrique est seul à agir sur la molécule, il "tire" les hydrogènes chargés positivement au-dessus ou au-dessous de l'atome d'azote ; c'est pourquoi les états stationnaires sont $|\varphi_1^1\rangle$ et $|\varphi_2^1\rangle$.

Lorsque le champ électrique $\mathscr{E}$ et la constante de couplage A sont tous deux quelconques, les états $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ sont des superpositions linéaires des états $|\varphi_1^1\rangle$ et $|\varphi_2^1\rangle$ (ainsi d'ailleurs que des états $|\varphi_s^1\rangle$ et $|\varphi_a^1\rangle$), et résultent d'un compromis entre l'action du champ électrique qui tend à tirer les hydrogènes d'un côté de l'atome d'azote, et celle du couplage W qui tend à faire passer l'atome d'azote à travers la barrière de potentiel. Les variations des énergies E_+ et E_- sont représentées graphiquement sur la Figure 9, où l'on voit apparaître le phénomène d'anticroisement (*cf.* Chap. IV, § C-2-b) dû au couplage W : E_+ et E_- correspondent aux deux branches d'une hyperbole dont les asymptotes sont les droites en traits pointillés associées aux énergies en l'absence de couplage. Enfin, on peut calculer les valeurs moyennes du moment dipolaire électrique D dans chacun des deux états stationnaires $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$. En utilisant (26) et (31), on trouve :

$$\langle\psi_+|D|\psi_+\rangle = -\langle\psi_-|D|\psi_-\rangle = \eta\cos\theta \tag{37}$$

5. Si $\mathscr{E}$ est négatif, les rôles de $|\varphi_1^1\rangle$ et $|\varphi_2^1\rangle$ sont inversés dans (36).

ce qui donne d'après (32) :

$$\langle\psi_+|D|\psi_+\rangle = -\langle\psi_-|D|\psi_-\rangle = -\frac{\eta^2\mathscr{E}}{\sqrt{A^2+\eta^2\mathscr{E}^2}} \tag{38}$$

Pour $\mathscr{E} = 0$, ces deux valeurs moyennes sont nulles, ce qui correspond bien au fait que dans les deux états $|\varphi^1_{s,a}\rangle$ la particule a une probabilité égale de se trouver dans l'un ou l'autre des deux puits. En revanche, lorsque $\eta\mathscr{E} \gg A$, on retrouve le moment dipolaire $+\eta$ (ou $-\eta$) correspondant à l'état $|\varphi^1_1\rangle$ (ou $|\varphi^1_2\rangle$).

Lorsque le champ électrique est faible ($\eta\mathscr{E} \ll A$), on peut écrire les formules (38) sous la forme :

$$\langle\psi_+|D|\psi_+\rangle = -\langle\psi_-|D|\psi_-\rangle = -\frac{\eta^2}{A}\mathscr{E} \tag{39}$$

On voit que la molécule, dans l'état stationnaire $|\psi_+\rangle$ (ou $|\psi_-\rangle$), acquiert un moment dipolaire électrique proportionnel au champ excitateur $\mathscr{E}$. Si l'on définit une susceptibilité électrique de la molécule dans l'état $|\psi_-\rangle$ par la relation :

$$\langle\psi_-|D|\psi_-\rangle = \varepsilon_-\mathscr{E} \tag{40}$$

on trouve d'après (39) que

$$\varepsilon_- = -\frac{\eta^2}{A}\mathscr{E} \tag{41}$$

(les mêmes calculs sont valables pour $|\psi_+$ et donnent $\varepsilon_+ = -\varepsilon_-$).

Remarque:

En champ faible, on peut développer les formules (30) en puissances de $\eta\mathscr{E}/A$:

$$E_- = E_1 - A - \frac{1}{2}\frac{\eta^2\mathscr{E}^2}{A} + \ldots \tag{42a}$$

$$E_+ = E_1 + A + \frac{1}{2}\frac{\eta^2\mathscr{E}^2}{A} + \ldots \tag{42b}$$

Considérons alors des molécules d'ammoniac qui se déplacent dans une région où $\mathscr{E}$ est faible, mais où $\mathscr{E}^2$ présente un fort gradient dans la direction Ox de l'axe des molécules :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\mathscr{E}^2) = \lambda \tag{43}$$

D'après (42a), les molécules qui sont dans l'état $|\psi_-\rangle$ sont soumises á une force parallèle à Ox qui vaut :

$$F_- = -\frac{\mathrm{d}E_-}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{2}\lambda\frac{\eta^2}{A} \tag{44}$$

L'égalité (42b) indique que les molécules qui sont dans l'état $|\psi_+\rangle$ sont soumises à une force opposée :

$$F_+ = -\frac{\mathrm{d}E_+}{\mathrm{d}x} = -F_- \tag{45}$$

Ce résultat est à la base de la méthode qui sert, dans le maser à ammoniac, à trier les molécules et sélectionner celles qui sont dans l'état d'énergie la plus grande. On utilise un dispositif analogue à celui de Stern et Gerlach : un jet de molécules d'ammoniac traverse une région où règne un fort gradient de champ électrique ; les molécules suivent des trajectoires différentes suivant qu'elles se trouvent dans l'un ou l'autre état, et l'on peut, au moyen d'un diaphragme convenable, isoler l'un quelconque des deux états.

Références et conseils de lecture :

Feynman III (1.2), § 8-6 et Chap. 9 ; Alonso et Finn III (1.4), § 2-8 ; article de Vuylsteke (1.34) ; Townes et Schawlow (12.10), Chap. 12 ; références aux articles originaux sur les masers dans (15.11) ; articles de Lyons (15.14), de Gordon (15.15) et de Tumer (12.14).

Voir aussi Encrenaz (12.11), Chap. VI.

Complément H_{IV}

Effets d'un couplage entre un état stable et un état instable

1. Introduction. Notations

Les effets d'un couplage W entre deux états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ d'énergies E_l et E_2 ont été discutés en détail dans le § C du Chapitre IV. Quelles sont les modifications qui apparaissent lorsque l'un des deux états, $|\varphi_1\rangle$ par exemple, est instable ?

Les notions d'état instable et de durée de vie ont été introduites dans le Complément K_{III}. Nous supposerons par exemple que $|\varphi_1\rangle$ est un état atomique excité ; lorsque l'atome est dans cet état il peut, par émission spontanée d'un ou plusieurs photons, retomber dans un niveau d'énergie plus basse, avec une probabilité $1/\tau_1$ par unité de temps : τ_1 est la durée de vie de l'état instable $|\varphi_1\rangle$. Nous supposons par contre que, en l'absence du couplage W, l'état $|\varphi_2\rangle$ est stable (τ_2 est infinie).

Nous avons vu dans le Complément K_{III} qu'une façon simple de tenir compte de l'instabilité d'un état consiste à ajouter un terme imaginaire à l'énergie correspondante. Aussi remplacerons-nous l'énergie E_1 de l'état $|\varphi_1\rangle$ par :

$$E_1' = E_1 - i\frac{\hbar}{2}\gamma_1 \tag{1}$$

avec :

$$\gamma_1 = \frac{1}{\tau_1} \tag{2}$$

(comme τ_2 est infinie, γ_2 est nul et $E_2' = E_2$). En l'absence de couplage, la matrice représentant, dans la base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$, le "hamiltonien" H_0 du système s'écrit donc [1] :

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1' & 0 \\ 0 & E_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 - i\frac{\hbar}{2}\gamma_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \tag{3}$$

1. L'opérateur H_0 n'est pas hermitique et n'est donc pas véritablement un hamiltonien (voir la remarque à la fin du Complément K_{III}).

2. Influence d'un couplage faible sur des niveaux d'énergies différentes

Supposons maintenant, comme au § C du Chapitre IV, que l'on ajoute à H_0 une perturbation W, dont la matrice dans la base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ est :

$$W = \begin{pmatrix} 0 & W_{12} \\ W_{21} & 0 \end{pmatrix} \tag{4}$$

Que deviennent alors les énergies et les durées de vie des niveaux ?

Calculons les valeurs propres ε'_1 et ε'_2 de la matrice :

$$H = H_0 + W = \begin{pmatrix} E_1 - i\frac{\hbar}{2}\gamma_1 & W_{12} \\ W_{21} & E_2 \end{pmatrix} \tag{5}$$

ε'_1 et ε'_2 sont les solutions de l'équation en ε :

$$\varepsilon^2 - \varepsilon\left(E_1 + E_2 - i\frac{\hbar}{2}\gamma_1\right) + E_1E_2 - i\frac{\hbar}{2}\gamma_1 E_2 - |W_{12}|^2 = 0 \tag{6}$$

Pour alléger les calculs, nous nous limiterons au cas où le couplage est faible, c'est-à-dire où $|W_{12}| \ll \sqrt{(E_1+E_2)^2 + \frac{\hbar^2}{4}\gamma_1^2}$; on trouve alors :

$$\begin{aligned} \varepsilon'_1 &\simeq E_1 - i\frac{\hbar}{2}\gamma_1 + \frac{|W_{12}|^2}{E_2 - E_1 - i\frac{\hbar}{2}\gamma_1} \\ \varepsilon'_2 &\simeq E_2 + \frac{|W_{12}|^2}{E_2 - E_1 + i\frac{\hbar}{2}\gamma_1} \end{aligned} \tag{7}$$

Les énergies des états propres en présence de couplage sont les parties réelles de ε'_1 et ε'_2 ; les durées de vie sont inversement proportionnelles à leurs parties imaginaires. On voit sur (7) que le couplage change, au second ordre en $|W_{12}|$, à la fois les énergies et les durées de vie. En particulier, on constate que ε'_1 et ε'_2 sont tous deux complexes lorsque $|W_{12}|$ n'est pas nul : en présence de couplage, il n'existe donc plus d'état stable. On peut écrire ε'_2 sous la forme :

$$\varepsilon'_2 = \Delta_2 - i\frac{\hbar}{2}\Gamma_2 \tag{8}$$

avec :

$$\Delta_2 = E_2 + \frac{(E_2 - E_1)|W_{12}|^2}{(E_2 - E_1)^2 + \frac{\hbar^2}{4}\gamma_1^2} \tag{9a}$$

$$\Gamma_2 = \gamma_1 \frac{|W_{12}|^2}{(E_2 - E_1) + \frac{\hbar^2}{4}\gamma_1^2} \tag{9b}$$

L'état $|\varphi_2\rangle$ acquiert donc, sous l'effet du couplage, une durée de vie finie dont l'inverse est donné en (9b) (formule de Bethe). Ce résultat se comprend bien physiquement : si le système est à l'instant $t = 0$ dans l'état stable $|\varphi_2\rangle$, on a, à un instant t

ultérieur, une probabilité non nulle de le trouver dans l'état $|\varphi_1\rangle$ où le système a une durée de vie finie. On dit parfois de manière imagée que “le couplage ramène dans le niveau stable une partie de l'instabilité de l'autre niveau”. On constate d'ailleurs sur les expressions (7) que, comme dans le cas étudié au § C du Chapitre IV, la perturbation agit d'autant plus efficacement sur les énergies et les durées de vie que la différence des énergies non perturbées E_l et E_2 est plus faible. Aussi allons-nous étudier dans le paragraphe suivant le cas où cette différence est nulle.

3. Influence d'un couplage quelconque sur des niveaux de même énergie

Lorsque les énergies E_1 et E_2 sont égales, l'opérateur H s'écrit, si l'on fait apparaître sa trace comme au § 2 du Complément $\mathrm{B_{IV}}$:

$$H = \left(E_1 - i\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)\mathbb{1} + K \tag{10}$$

où $\mathbb{1}$ est l'opérateur identité et K l'opérateur qui, dans la base $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$, a pour matrice :

$$(K) = \begin{pmatrix} -i\frac{\hbar}{4}\gamma_1 & W_{12} \\ (W_{12})^* & i\frac{\hbar}{4}\gamma_1 \end{pmatrix} \tag{11}$$

Les valeurs propres k_1 et k_2 de K sont les deux solutions de l'équation caractéristique :

$$k^2 \quad = |W_{12}|^2 - i\frac{\hbar^2}{16}\gamma_1^2 \tag{12}$$

Elles sont donc opposées :

$$k_1 = -k_2 \tag{13}$$

ce qui donne pour les valeurs propres de H :

$$\begin{aligned} \varepsilon'_1 &= E_1 - i\frac{\hbar}{4}\gamma_1 + k_1 \\ \varepsilon'_2 &= E_1 - i\frac{\hbar}{4}\gamma_1 - k_1 \end{aligned} \tag{14}$$

Les vecteurs propres de H et de K sont les mêmes ; un calcul simple[2] permet d'obtenir ces vecteurs $|\psi'_1\rangle$ et $|\psi'_2\rangle$:

$$\begin{aligned} |\psi'_1\rangle &= W_{12}|\varphi_1\rangle + \left(k_1 + i\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)|\varphi_2\rangle \\ |\psi'_2\rangle &= W_{12}|\varphi_1\rangle + \left(-k_1 + i\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)|\varphi_2\rangle \end{aligned} \tag{15}$$

2. Pour le calcul que nous effectuons ici, il n'est pas indispensable de normer $|\psi'_1\rangle$ et $|\psi'_2\rangle$. Remarquons d'autre part que, H n'étant pas hermitique, $|\psi'_1\rangle$ et $|\psi'_2\rangle$ ne sont pas orthogonaux.

Supposons que le système soit, á l'instant $t = 0$, dans l'état $|\varphi_2\rangle$ (qui serait stable en l'absence de couplage) :

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_2\rangle = \frac{1}{2k_1}\,\left[|\psi_1'\rangle - |\psi_2'\rangle\right] \tag{16}$$

En utilisant (14), on voit qu'à l'instant t le vecteur d'état est :

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2k_1}\;\mathrm{e}^{-iE_1t/\hbar}\;\mathrm{e}^{-\frac{1}{4}\gamma_1}\;\left[\mathrm{e}^{-ik_1t/\hbar}|\psi_1'\rangle - \mathrm{e}^{ik_1t/\hbar}|\psi_2'\rangle\right] \tag{17}$$

La probabilité $\mathscr{P}_{21}(t)$ de trouver à l'instant t le système dans l'état $|\psi_1\rangle$ est :

$$\begin{aligned}\mathscr{P}_{21}(t) &= |\langle\varphi_1|\psi(t)\rangle|^2 \\ &= \frac{1}{4|k_1|^2}\mathrm{e}^{-\gamma_1t/2}\;\left|\mathrm{e}^{-ik_1t/\hbar}\langle\varphi_1|\psi_1'\rangle - \mathrm{e}^{ik_1t/\hbar}\langle\varphi_1|\psi_2'\rangle\right|^2 \\ &= \frac{1}{4|k_1|^2}\mathrm{e}^{-\gamma_1t/2}\;|W_{12}|^2\;\left|\mathrm{e}^{-ik_1t/\hbar} - \mathrm{e}^{ik_1t/\hbar}\right|^2\end{aligned} \tag{18}$$

Nous allons distinguer plusieurs cas :

(i) Lorsque la condition :

$$|W_{12}| > \frac{\hbar}{4}\gamma_1 \tag{19}$$

est réalisée, on obtient immédiatement en utilisant (12) :

$$k_1 = -k_2 = \sqrt{|W_{12}|^2 - \left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2} \tag{20}$$

et les valeurs propres ε_1' et ε_2' sont données par :

$$\begin{aligned}\varepsilon_1' &= E_1 + \sqrt{|W_{12}|^2 - \left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2} - i\frac{\hbar}{4}\gamma_1 \\ \varepsilon_2' &= E_2 - \sqrt{|W_{12}|^2 - \left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2} - i\frac{\hbar}{4}\gamma_1\end{aligned} \tag{21}$$

On constate que ε_1' et ε_2' ont la même partie imaginaire, mais des parties réelles différentes. Les états $|\psi_1'\rangle$ et $|\psi_2'\rangle$ ont donc même durée de vie, $2\tau_1$, et des énergies différentes.

En reportant (20) dans (18), on obtient :

$$\mathscr{P}_{21}(t) = \frac{|W_{12}|^2}{|W_{12}|^2 - \left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2}\;\mathrm{e}^{-\gamma_1t/2}\sin^2\left(\sqrt{|W_{12}|^2 - \left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2}\;\frac{t}{\hbar}\right) \tag{22}$$

Ce résultat rappelle la formule de Rabi [*cf.* Chap. IV, équation (C-32)]. La fonction $\mathscr{P}_{21}(t)$ est représentée par une sinusoïde amortie avec la constante de temps $2\tau_1$ (Fig. 1). La condition (19) exprime en effet que le couplage est assez intense pour

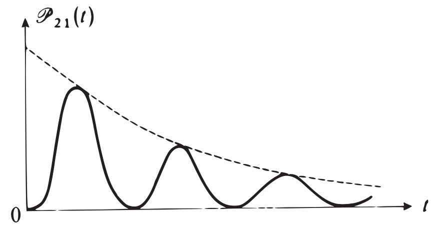


FIGURE *1 – Effet d'un couplage fort entre un état stable $|\varphi_2\rangle$ et un état instable $|\varphi_1\rangle$: si le système est initialement dans l'état $|\varphi_2\rangle$, la probabilité $\mathscr{P}_{21}(t)$ de le trouver à l'instant t dans l'état $|\varphi_1\rangle$ présente des oscillations amorties.*

faire osciller le système entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ avant que l'instabilité de l'état $|\varphi_1\rangle$ ait pu se faire sentir.

(*ii*) Si au contraire la condition :

$$|W_{12}| < \frac{\hbar}{4}\gamma_1 \tag{23}$$

est réalisée, on a alors :

$$k_1 = -k_2 = i\sqrt{\left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2 - |W_{12}|^2} \tag{24}$$

et :

$$\varepsilon_1' = E_1 - i\left[\frac{\hbar}{4}\gamma_1 - \sqrt{\left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2 - |W_{12}|^2}\right]$$

$$\varepsilon_2' = E_1 - i\left[\frac{\hbar}{4}\gamma_1 + \sqrt{\left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2 - |W_{12}|^2}\right] \tag{25}$$

Les états $|\psi_1'\rangle$ et $|\psi_2'\rangle$ ont alors même énergie, et des durées de vie différentes. La relation (18) devient :

$$\mathscr{P}_{21}(t) = \frac{|W_{12}|^2}{\left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2 - |W_{12}|^2}\ \mathrm{e}^{-\gamma_1 t/2}\ \mathrm{Sh}^2\left(\sqrt{\left(\frac{\hbar}{4}\gamma_1\right)^2 - |W_{12}|^2}\ \frac{t}{\hbar}\right) \tag{26}$$

$\mathscr{P}_{21}(t)$ est cette fois une somme d'exponentielles amorties (Fig. 2).

Ce résultat se comprend bien physiquement : la condition (23) exprime que la durée de vie τ_1 est suffisamment courte pour amortir le système avant que le couplage W ait le temps de le faire osciller entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$.

(*iii*) Examinons enfin le cas où l'on a exactement :

$$|W_{12}| = \frac{\hbar}{4}\gamma_1 \tag{27}$$

On voit sur (14) que les états $|\psi_1'\rangle$ et $|\psi_2'\rangle$ ont alors à la fois même énergie E_1 et même durée de vie $2\tau_1$.

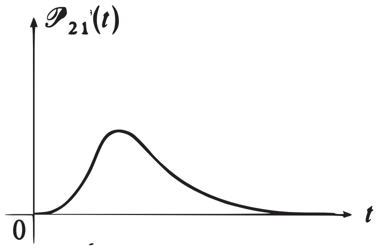


FIGURE *2 – Lorsque le couplage est faible, les oscillations entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ n'ont pas le temps de se produire.*

Les équations (22) et (26) se présentent dans ce cas comme des formes indéterminées, qui toutes deux se résolvent en donnant :

$$\mathscr{P}_{21}(t) = \frac{|W_{12}|^2}{\hbar^2} t^2 \mathrm{e}^{-\gamma_1 t/2} \tag{28}$$

Remarque:

L'étude précédente est très analogue à celle du mouvement classique d'un oscillateur harmonique amorti : les conditions (19), (23) et (27) correspondent respectivement à un amortissement faible, fort et critique.

Références et conseils de lecture :

Une application importante du phénomène discuté dans ce complément est le raccourcissement de la durée de vie d'un état métastable par un champ électrique. Voir : Lamb et Retherford (3.11), App. II ; Sobel'man (11.12), Chap. 8, §28-5.

Complément J_{IV}

Exercices

1. On considère une particule de spin 1/2, de moment magnétique $\mathbf{M} = \gamma\mathbf{S}$. L'espace des états de spin est rapporté à la base des vecteurs $|+\rangle$ et $|-\rangle$, vecteurs propres de S_z de valeurs propres $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$. A l'instant $t = 0$ l'état du système est :

$$|\psi(t = 0)\rangle = |+\rangle$$

a. Si l'on mesure à l'instant $t = 0$ l'observable S_x, quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ?

b. Au lieu d'effectuer la mesure précédente, on laisse évoluer le système librement, sous l'influence d'un champ magnétique parallèle à Oy, de module B_0. Calculer, dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, l'état du système à l'instant t.

c. On mesure à cet instant t les observables S_x, S_y, S_z ; quelles valeurs peut-on trouver, et avec quelles probabilités ? Quelle relation doit-il y avoir entre B_0 et t pour que l'une des mesures donne un résultat certain a priori ? Interprétation physique ?

2. On considère un spin 1/2, comme dans l'exercice précédent dont on utilise les notations.

a. A l'instant $t = 0$, on mesure S_y, et on trouve $+\hbar/2$; quel est le vecteur d'état $|\psi(0)\rangle$ immédiatement après la mesure ?

b. Immédiatement après cette mesure, on applique un champ uniforme parallèle à Oz et dépendant du temps. L'opérateur hamiltonien du spin $H(t)$ s'écrit alors :

$$H(t) = \omega_0(t)\ S_z$$

On suppose que $\omega_0(t)$ est une fonction nulle pour $t < 0$ et $t > T$, et croissant linéairement de 0 à ω_0 lorsque $0 \leq t \leq T$ (T est un paramètre donné, homogène à un temps). Montrer qu'à l'instant t le vecteur d'état peut s'écrire :

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\mathrm{e}^{i\theta(t)}|+\rangle + i\mathrm{e}^{-i\theta(t)}|-\rangle]$$

où $\theta(t)$ est une fonction réelle de t que l'on calculera.

c. A un instant $t = \tau > T$, on mesure S_y. Quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ? Déterminer la relation qui doit exister entre ω_0 et T pour que l'on soit sûr du résultat. Interprétation physique ?

3. On considère un spin 1/2, plongé dans un champ magnétique $\mathbf{B}_0$ de composantes :

$$\begin{cases} B_x = \dfrac{1}{\sqrt{2}} B_0 \\ B_y = 0 \\ B_z = \dfrac{1}{\sqrt{2}} B_0 \end{cases}$$

Les notations utilisées sont celles de l'exercice (1).

a. Calculer la matrice représentant, dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, l'opérateur H, hamiltonien du système.

b. Calculer les valeurs propres et les vecteurs propres de H.

c. Le système est à l'instant $t = 0$ dans l'état $|-\rangle$; quelles valeurs pourrait-on trouver si l'on mesurait l'énergie, et avec quelles probabilités ?

d. Calculer le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ à l'instant t. A cet instant, on mesure S_x ; quelle est la valeur moyenne des résultats que l'on peut obtenir ? Interprétation géométrique.

4. On considère le dispositif expérimental décrit au § B-2-b du Chapitre IV (*cf.* Fig. 8) : un jet d'atomes ayant un spin 1/2 traverse un premier appareil, qui sert de "polariseur" dans une direction faisant dans le plan xOz un angle θ avec Oz, puis un second appareil, l'analyseur, qui mesure la composante S_z du spin. Entre le polariseur et l'analyseur, on suppose dans cet exercice qu'on applique sur une longueur L du jet atomique un champ magnétique $\mathbf{B}_0$ uniforme et parallèle à Ox. On appelle v la vitesse des atomes et $T = L/v$ le temps pendant lequel ils sont soumis à l'action du champ $\mathbf{B}_0$. On pose $\omega_0 = -\gamma B_0$.

a. Quel est le vecteur d'état $|\psi_1\rangle$ d'un spin au moment où il pénètre dans l'analyseur ?

b. Montrer que, lors de la mesure effectuée dans l'analyseur, on a une probabilité égale à $\frac{1}{2}(1 + \cos\theta \cos\omega_0 T)$ de trouver $\hbar/2$, et $\frac{1}{2}(1 - \cos\theta \cos\omega_0 T)$ de trouver $-\hbar/2$. Interprétation physique ?

c. (Cette question et la suivante font intervenir la notion d'opérateur densité, définie dans le Complément E_{III}. Il est également conseillé de se reporter au Complément E_{IV}). Montrer que la matrice densité ρ_1 d'un spin qui pénètre dans l'analyseur s'écrit, dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$:

$$\rho_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos\theta \ \cos\omega_0 T & \sin\theta + i\cos\theta \ \sin\omega_0 T \\ \sin\theta - i\cos\theta \ \sin\omega_0 T & 1 - \cos\theta \ \cos\omega_0 T \end{pmatrix}$$

Calculer $\mathrm{Tr}\{\rho_1 S_x\}$, $\mathrm{Tr}\{\rho_1 S_y\}$ et $\mathrm{Tr}\{\rho_1 S_z\}$. Interprétation ? L'opérateur densité ρ_1 décrit-il un état pur ?

d. On suppose maintenant que la vitesse d'un atome est aléatoire et que, de ce fait, le temps T n'est connu qu'avec une certaine incertitude ΔT. De plus, le champ B_0 est supposé suffisamment grand pour que l'on ait $\omega_0 \Delta T \gg 1$; les valeurs possibles du produit $\omega_0 T$ sont alors (modulo 2π) toutes les valeurs comprises entre 0 et 2π, et sont également probables.

Quel est dans ce cas l'opérateur densité ρ_2 d'un atome au moment où il pénètre dans l'analyseur ? ρ_2 correspond-il à un cas pur ? Calculer les quantités $\text{Tr}\{\rho_2 S_x\}$, $\text{Tr}\{\rho_2 S_y\}$ et $\text{Tr}\{\rho_2 S_z\}$. Interprétation ? Dans quel cas l'opérateur densité décrit-il un spin complètement polarisé, ou au contraire complètement dépolarisé ?

Décrire qualitativement les phénomènes observés à la sortie de l'analyseur lorsqu'on fait varier ω_0 de zéro jusqu'à une valeur où la condition $\omega_0 \Delta T \gg 1$ est réalisée.

5. Opérateur d'évolution d'un spin 1/2 (*cf.* Complément F_{III})

On considère un spin 1/2, de moment magnétique $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{S}$, plongé dans un champ magnétique $\mathbf{B}_0$ de composantes $B_x = -\omega_x/\gamma$, $B_y = -\omega_y/\gamma$, $B_z = -\omega_z/\gamma$.

On pose :

$$\omega_0 = -\gamma |\mathbf{B}_0|$$

a. Montrer que l'opérateur d'évolution de ce spin s'écrit :

$$U(t,0) = \text{e}^{iMt}$$

où M est l'opérateur :

$$M = \frac{1}{\hbar}[\omega_x S_x + \omega_y S_y + \omega_z S_z] = \frac{1}{2}[\omega_x \sigma_x + \omega_y \sigma_y + \omega_z \sigma_z]$$

σ_x, σ_y et σ_z étant les trois matrices de Pauli (*cf.* Complément A_{IV}). Calculer la matrice représentant M dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ des vecteurs propres de S_z. Montrer que :

$$M^2 = \frac{1}{4}[\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2] = \left(\frac{\omega_0}{2}\right)^2$$

b. Mettre l'opérateur d'évolution sous la forme :

$$U(t,0) = \cos\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right) - \frac{2i}{\omega_0} M \sin\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right)$$

c. On considère un spin qui à l'instant $t = 0$ est dans l'état $|\psi(0)\rangle = |+\rangle$. Montrer que la probabilité $\mathscr{P}_{++}(t)$ que l'on a de le trouver à l'instant t dans l'état $|+\rangle$ est :

$$\mathscr{P}_{++}(t) = |\langle + |U(t,0)| + \rangle|^2$$

et établir la relation :

$$\mathscr{P}_{++}(t) = 1 - \frac{\omega_x^2 + \omega_y^2}{\omega_0^2} \sin^2\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right)$$

Interprétation géométrique.

6. On considère le système constitué par deux spins 1/2, $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$, et la base des quatre vecteurs $|\pm, \pm\rangle$ définie dans le Complément D_{IV}. Le système est à l'instant $t = 0$ dans l'état :

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{2}|+\,+\rangle + \frac{1}{2}|+\,-\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\,-\rangle$$

a. A l'instant $t = 0$, on mesure $\mathbf{S}_{1z}$; quelle probabilité a-t-on de trouver $-\hbar/2$? Quel est le vecteur d'état après cette mesure ? Si l'on mesure ensuite S_{1x}, quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ? Mêmes questions si la mesure de S_{1z} a donné $+\hbar/2$.

b. Le système étant dans l'état $|\psi(0)\rangle$ écrit plus haut, on mesure simultanément S_{1z} et S_{2z} ; quelle probabilité a-t-on de trouver des résultats opposés ? identiques ?

c. Au lieu d'effectuer les mesures précédentes, on laisse évoluer le système sous l'influence de l'hamiltonien :

$$H = \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z}$$

Quel est le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ à l'instant t ? Calculer à l'instant t les valeurs moyennes $\langle \mathbf{S}_1 \rangle$ et $\langle \mathbf{S}_2 \rangle$. Interprétation physique.

d. Montrer que les longueurs des vecteurs $\langle \mathbf{S}_1 \rangle$ et $\langle \mathbf{S}_2 \rangle$ sont inférieures à $\hbar/2$; quelle devrait être la forme de $|\psi(0)\rangle$ pour que ces longueurs soient toutes deux égales à $+\hbar/2$?

7. On considère le même système de deux spins 1/2 que dans l'exercice précédent ; l'espace des états est rapporté à la base des quatre états $|\pm, \pm\rangle$.

a. Écrire la matrice 4×4 représentant, dans cette base, l'opérateur S_{1y}. Quels sont les valeurs propres et les vecteurs propres de cette matrice ?

b. L'état normé du système s'écrit :

$$|\psi\rangle = \alpha|+\,+\rangle + \beta|+\,-\rangle + \gamma|-\,+\rangle + \delta|-\,-\rangle$$

où a, α, β et γ sont des coefficients complexes donnés. On mesure simultanément S_{lx} et S_{2y} ; quels résultats peut-on trouver et avec quelles probabilités ? Que deviennent ces probabilités si $|\psi\rangle$ est un produit tensoriel d'un vecteur de l'espace des états du premier spin par un vecteur de l'espace des états du second spin ?

c. Mêmes questions si on mesure S_{1y} et S_{2y}.

d. Au lieu d'effectuer les mesures précédentes, on ne mesure que S_{2y}. Calculer, à partir des résultats de *b.* puis à partir de ceux de *c.*, la probabilité de trouver $-\hbar/2$.

8. On considère un électron d'une molécule triatomique linéaire formée de trois atomes équidistants. On désigne par $|\varphi_A\rangle$, $|\varphi_B\rangle$, $|\varphi_C\rangle$ trois états normés et orthogonaux de cet électron correspondant respectivenfent à trois fonctions d'onde

localisées autour des noyaux des atomes A, B, C. On se limitera dans toute la suite au sous-espace de l'espace des états engendré par $|\varphi_A\rangle$, $|\varphi_B\rangle$, $|\varphi_C\rangle$.

Lorsqu'on néglige la possibilité pour l'électron de sauter d'un noyau à l'autre, son énergie est décrite par l'hamiltonien H_0 qui admet pour états propres les trois $|\varphi_A\rangle$, $|\varphi_B\rangle$, $|\varphi_C\rangle$, avec la même valeur propre E_0. Le couplage entre les états $|\varphi_A\rangle$, $|\varphi_B\rangle$, $|\varphi_C\rangle$ est décrit par un hamiltonien supplémentaire W défini par (a est une constante réelle positive) :

$$W|\varphi_A\rangle = -a|\varphi_B\rangle$$
$$W|\varphi_B\rangle = -a|\varphi_A\rangle - a|\varphi_C\rangle$$
$$W|\varphi_C\rangle = -a|\varphi_B\rangle$$

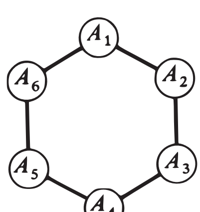
a. Calculer les énergies et les états stationnaires de l'hamiltonien $H = H_0 + W$.

b. L'électron est à l'instant $t = 0$ dans l'état $|\varphi_A\rangle$. Discuter qualitativement la localisation de l'électron aux instants t ultérieurs. Y-a-t-il des valeurs de t où il est parfaitement localisé autour de l'atome A, B ou C ?

c. Soit D l'observable ayant pour états propres $|\varphi_A\rangle$, $|\varphi_B\rangle$, $|\varphi_C\rangle$ avec les valeurs propres respectives $-d$, 0, d. On mesure D à l'instant t ; quelles valeurs peut-on trouver, et avec quelles probabilités ?

d. Lorsque l'état initial de l'électron est quelconque, quelles sont les fréquences de Bohr susceptibles d'apparaître dans l'évolution de $\langle D\rangle$? Donner une interprétation physique de D. Quelles sont les fréquences des ondes électromagnétiques susceptibles d'être absorbées ou émises par la molécule ?

9. Une molécule est formée de six atomes identiques A_1, A_2,... A_6 formant un hexagone régulier. On considère un électron qui peut être localisé sur chacun des atomes. On appelle $|\varphi_n\rangle$ l'état où il est localisé sur le $n$ième atome ($n = 1, 2, ..., 6$). On se limitera pour les états de l'électron à l'espace engendré par les $|\varphi_n\rangle$, qui sont supposés orthonormés.



a. On définit un opérateur R par les relations :

$$R|\varphi_1\rangle = |\varphi_2\rangle \ ; \quad R|\varphi_2\rangle = |\varphi_3\rangle \ ; \ldots \ ; \quad R|\varphi_6\rangle = |\varphi_1\rangle$$

Trouver les valeurs propres et les états propres de R. Montrer que les vecteurs propres de R forment une base de l'espace des états.

b. Lorsqu'on néglige la possibilité pour l'électron de passer d'un site à l'autre, son énergie est décrite par un hamiltonien H_0 qui admet pour états propres

les six états $|\varphi_n\rangle$, avec la même valeur propre E_0. Comme dans l'exercice précédent, on décrit la possibilité pour l'électron de sauter d'un atome à l'autre en ajoutant une perturbation W à l'hamiltonien H_0 ; W est défini par :

$$W|\varphi_1\rangle = -a|\varphi_6\rangle - a|\varphi_2\rangle \; ; \qquad W|\varphi_2\rangle = -a|\varphi_1\rangle - a|\varphi_3\rangle \; ;$$
$$\ldots\ldots \; ; \; W|\varphi_6\rangle = -a|\varphi_5\rangle - a|\varphi_1\rangle$$

Montrer que R commute avec l'hamiltonien total $H = H_0+W$. En déduire les états propres et les valeurs propres de H. Dans ces états propres, l'électron est-il localisé ? Appliquer les considérations précédentes à la molécule de benzène.

Exercice 9.
Référence : Feynman III (1.2), § 15-4.

Chapitre V

L'oscillateur harmonique à une dimension

A. Introduction

A-1. Importance de l'oscillateur harmonique en physique

Ce chapitre est consacré à l'étude d'un système physique particulièrement important : l'oscillateur harmonique à une dimension.

L'exemple le plus simple d'un tel système est celui d'une particule de masse m se déplaçant dans un potentiel ne dépendant que de x et de la forme :

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \tag{A-1}$$

(k est une constante réelle positive). La particule est attirée vers le plan $x = 0$ [minimum de $V(x)$, correspondant aux positions d'équilibre stable] avec une force de rappel :

$$F_x = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} = -kx \tag{A-2}$$

proportionnelle à la distance (algébrique) x qui sépare la particule du plan $x = 0$. On sait qu'en mécanique classique la projection sur Ox du mouvement de la particule est une oscillation sinusoïdale autour de $x = 0$, de pulsation :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{A-3}$$

En fait, un grand nombre de systèmes sont régis (au moins de manière approchée) par les équations de l'oscillateur harmonique. En effet, chaque fois que l'on étudie le comportement d'un système physique au voisinage d'une position d'équilibre stable, on aboutit à des équations qui, à la limite des petites oscillations, sont celles d'un oscillateur harmonique (voir § A-2). Les résultats que nous allons établir dans ce chapitre sont donc applicables à toute une série de phénomènes physiques importants ; citons par exemple les vibrations des atomes d'une molécule autour de leur position d'équilibre, les oscillations des atomes ou ions d'un réseau cristallin (phonons) [1].

L'oscillateur harmonique intervient également dans l'étude du champ électromagnétique. On sait en effet que, dans une cavité, il existe une infinité d'ondes stationnaires possibles (modes propres de la cavité). Le champ électromagnétique peut être développé sur ces modes et l'on démontre à partir des équations de Maxwell que les coefficients de ce développement (qui décrivent l'état du champ à chaque instant) obéissent chacun à une équation différentielle identique à celle d'un oscillateur harmonique, dont la pulsation ω est celle du mode propre associé. En d'autres termes, le champ électromagnétique est formellement équivalent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants (*cf.* Complément $\mathrm{K_V}$). La quantification du champ est obtenue simplement en quantifiant ces oscillateurs associés aux divers modes propres de la cavité. Rappelons d'ailleurs que c'est l'étude du comportement de ces oscillateurs à l'équilibre thermique (rayonnement du corps noir) qui, historiquement, conduisit Planck à introduire pour la première fois en physique la constante h qui porte son nom. Nous verrons en effet (*cf.* Complément $\mathrm{L_V}$) que l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique en équilibre thermodynamique à la température T n'est pas la même suivant qu'il s'agit d'un oscillateur classique ou d'un oscillateur quantique.

L'oscillateur harmonique joue également un rôle important dans la description d'un ensemble de particules identiques se trouvant toutes dans le même état quantique (il ne peut évidemment s'agir que de bosons, *cf.* Chap. XIV). Ceci est dû au fait que les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique sont, comme nous le verrons plus loin, équidistants, la distance séparant deux niveaux consécutifs étant égale à $\hbar\omega$. On peut alors associer au niveau d'énergie repéré par l'entier n (situé à une distance $n\hbar\omega$ au-dessus du niveau fondamental) un ensemble de n particules (ou

1. Le Complément $\mathrm{A_V}$ est consacré à une étude qualitative de quelques exemples physiques d'oscillateurs harmoniques.

quanta) identiques possédant chacune une énergie $\hbar\omega$. Le passage de l'oscillateur du niveau n au niveau $n+1$ ou $n-1$ correspond à la création ou à l'annihilation d'un quantum d'énergie $\hbar\omega$. Nous introduirons en particulier au cours de ce chapitre des opérateurs $a^\dagger$ et a qui permettent de décrire ce passage du niveau n au niveau $n+1$ ou $n-1$. Ces opérateurs, appelés opérateurs de création ou d'annihilation, sont couramment utilisés en mécanique statistique quantique et en théorie quantique des champs[2].

L'étude détaillée de l'oscillateur harmonique en mécanique quantique est donc extrêmement importante du point de vue physique. De plus, il s'agit là d'un système quantique dont on peut résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger. Après l'étude du spin 1/2 et des systèmes à deux niveaux développée dans le Chapitre IV précédent, nous abordons donc maintenant un autre exemple simple qui nous permettra d'illustrer le formalisme général de la théorie quantique. Nous montrerons en particulier comment on peut résoudre une équation aux valeurs propres de façon purement opératorielle en se fondant uniquement sur les relations de commutation (méthode qui sera aussi utilisée au Chapitre VI pour le moment cinétique) ; nous étudierons également de façon détaillée le mouvement de paquets d'ondes, en particulier à la limite classique (*cf.* Complément G_V sur les états quasi-classiques).

Dans le § A-2, nous rappelons quelques résultats relatifs à l'oscillateur classique avant d'énoncer (§ A-3) certaines propriétés générales des valeurs propres de l'hamiltonien H. Puis, aux §§ B et C, nous déterminons ces valeurs et vecteurs propres en introduisant les opérateurs de création et d'annihilation, et en utilisant uniquement les conséquences de la relation de commutation canonique $[X, P] = i\hbar$ ainsi que la forme particulière de H. Le § D est consacré à une étude physique des états stationnaires de l'oscillateur, et des paquets d'ondes formés par superposition linéaire de ces états stationnaires.

A-2. L'oscillateur harmonique en mécanique classique

L'énergie potentielle $V(x)$ [formule (A-1)] est représentée sur la Figure 1. Le mouvement de la particule est régi par l'équation de la dynamique :

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} = -kx \tag{A-4}$$

La solution générale de cette équation est de la forme :

$$x = x_M \cos(\omega t - \varphi) \tag{A-5}$$

où ω est défini en (A-3), et les constantes d'intégration x_M et φ sont déterminées par les conditions initiales du mouvement. La particule est donc animée d'un *mouvement oscillatoire sinusoïdal* autour du point O, d'amplitude x_M et de pulsation ω.

L'énergie cinétique de la particule vaut :

$$T = \frac{1}{2}m\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 = \frac{p^2}{2m} \tag{A-6}$$

2. Le but de la théorie quantique des champs est de décrire les interactions entre particules dans le domaine relativiste, notamment les interactions entre électrons, positrons et photons. On conçoit que des opérateurs de création ou d'annihilation de particules puissent jouer un rôle important, puisque de tels processus sont effectivement observés expérimentalement (absorption ou émission de photons, création de paires...).

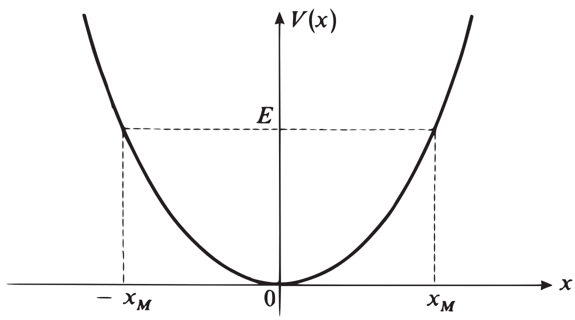


FIGURE *1 – Energie potentielle $V(x)$ d'un oscillateur harmonique à une dimension. L'amplitude d'un mouvement classique d'énergie E est x_M.*

où $p = m\dfrac{dx}{dt}$ est l'impulsion de la particule. L'énergie totale est donc :

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tag{A-7}$$

En reportant dans cette expression la solution (A-5), on trouve :

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 x_M^2 \tag{A-8}$$

L'énergie de la particule est donc indépendante du temps (c'est une propriété générale des systèmes conservatifs) et elle peut prendre n'importe quelle valeur positive ou nulle, puisque x_M peut être a priori quelconque.

Si l'on se fixe l'énergie totale E, les limites $x = \pm x_M$ du mouvement classique peuvent être déterminées sur la Figure 1, en prenant l'intersection de la parabole avec la parallèle à Ox d'ordonnée E. En ces points $x = \pm x_M$, l'énergie potentielle est maximale et égale à E, et l'énergie cinétique nulle ; au contraire, en $x = 0$, l'énergie potentielle est nulle et l'énergie cinétique maximale.

Remarque:

Considérons un potentiel $V(x)$ quelconque mais présentant un minimum pour $x = x_0$ (Fig. 2). Développons la fonction $V(x)$ en série de Taylor au voisinage de x_0 :

$$V(x) = a + b(x - x_0)^2 + c(x - x_0)^3 + ... \tag{A-9}$$

Les coefficients de ce développement sont donnés par :

$$\begin{aligned} a &= V(x_0) \\ b &= \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=x_0} \\ c &= \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_{x=x_0} \end{aligned} \tag{A-10}$$

et le terme linéaire en $(x - x_0)$ est nul puisque x_0 correspond à un minimum de $V(x)$. La force qui dérive du potentiel $V(x)$ s'écrit, au voisinage de x_0 :

$$F_x = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} = -2b(x - x_0) - 3c(x - x_0)^2 + ... \qquad \text{(A-11)}$$

Comme c'est un minimum de $V(x)$ qui se produit en $x = x_0$, le coefficient b est positif.

Le point $x = x_0$ correspond à une position d'équilibre stable pour la particule : en effet, F_x est nul pour $x = x_0$; de plus, pour $(x - x_0)$ suffisamment petit, F_x et $(x - x_0)$ sont de signe opposé car b est positif.

Si les mouvements de la particule autour de x_0 ont une amplitude suffisamment petite pour que le terme en $(x - x_0)^3$ de (A-9) [et donc le terme correspondant en $(x - x_0)^2$ de (A-11)] soit négligeable devant ceux qui le précèdent, on a affaire à un oscillateur harmonique puisque l'équation de la dynamique s'écrit alors approximativement :

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} \simeq -2b(x - x_0) \qquad \text{(A-12)}$$

La pulsation ω correspondante est reliée à la dérivée seconde de $V(x)$ en $x = x_0$ par la formule :

$$\omega = \sqrt{\frac{2b}{m}} = \sqrt{\frac{1}{m}\left(\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2}\right)_{x=x_0}} \qquad \text{(A-13)}$$

L'amplitude du mouvement devant rester petite dans cette approximation, l'énergie de l'oscillateur harmonique sera faible.

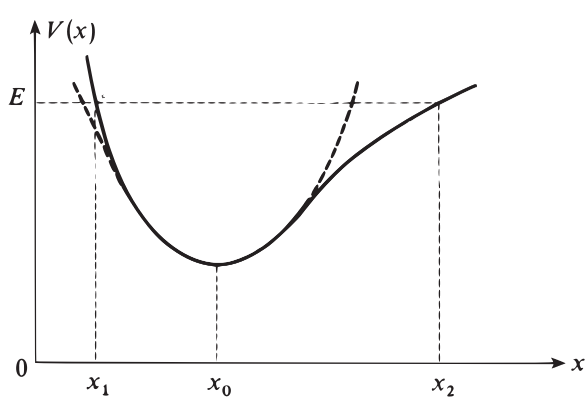


FIGURE 2 – *Au voisinage d'un point $x = x_0$ où il est minimal, tout potentiel $V(x)$ peut être approximé par un potentiel parabolique (traits tiretés). Dans le potentiel $V(x)$, une particule classique d'énergie E oscille entre x_1 et x_2.*

Pour des énergies E plus grandes, la particule sera animée, entre les points extrêmes x_1 et x_2 (Fig. 2), d'un *mouvement périodique mais non sinusoïdal.* Si l'on développe en série de Fourier la fonction $x(t)$ qui donne la position de la particule, on trouvera non plus un seul, mais plusieurs termes sinusoïdaux, de fréquences multiples les unes des autres. On dit que l'on a alors affaire à un oscillateur *anharmonique.* Remarquons d'ailleurs que, dans ce cas, la période du mouvement est en général différente de $2\pi/\omega$, où ω est donnée par la formule (A-13).

A-3. Propriétés générales de l'hamiltonien quantique

En mécanique quantique, les grandeurs classiques x et p sont remplacées respectivement par les observables X et P, qui vérifient :

$$[X, P] = i\hbar \tag{A-14}$$

On obtient alors aisément à partir de (A-7) l'opérateur hamiltonien du système :

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \tag{A-15}$$

H étant indépendant du temps (système conservatif), l'étude quantique de l'oscillateur harmonique se ramène à la résolution de l'équation aux valeurs propres :

$$H|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \tag{A-16}$$

qui s'écrit en représentation $\{|x\rangle\}$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right]\varphi(x) = E\ \varphi(x) \tag{A-17}$$

Avant d'entreprendre l'étude détaillée de l'équation (A-16), indiquons quelques propriétés importantes que l'on peut déduire de la forme (A-1) de la fonction potentiel :

(i) *Les valeurs propres de l'hamiltonien sont positives.* On peut en effet montrer de façon générale (Complément $\mathrm{M_{III}}$) que, si la fonction potentiel $V(x)$ est bornée inférieurement, les valeurs propres E de l'hamiltonien $H = \dfrac{P^2}{2m} + V(X)$ sont supérieures au minimum de $V(x)$:

$$V(x) \geq V_m \quad \text{entraîne} \quad E > V_m \tag{A-18}$$

Dans le cas de l'oscillateur harmonique qui nous occupe ici, nous avons choisi l'origine des énergies de sorte que V_m soit nul.

(ii) *Les fonctions propres de H ont une parité définie.* Ceci est dû au fait que le potentiel $V(x)$ est une fonction paire :

$$V(-x) = V(x) \tag{A-19}$$

On peut alors (*cf.* Compléments $\mathrm{F_{II}}$ et $\mathrm{C_V}$) chercher les fonctions propres de H, en représentation $\{|x\rangle\}$, parmi les fonctions ayant une parité définie (en fait, nous verrons que les valeurs propres de H ne sont pas dégénérées ; par conséquent, les fonctions d'onde associées aux états stationnaires sont nécessairement soit paires, soit impaires).

(*iii*) *Le spectre d'énergie est discret.* En effet, le mouvement classique de la particule s'effectue, quelle que soit la valeur de l'énergie totale, sur une région bornée de l'axe Ox (Fig. 1), et on peut montrer (Complément M_{III}) que, dans ce cas, les valeurs propres de l'hamiltonien forment un ensemble discret.

Nous allons évidemment retrouver ces propriétés (sous une forme plus précise) parmi les résultats des paragraphes suivants. Il est cependant intéressant de noter que l'on peut les obtenir simplement en appliquant à l'oscillateur harmonique des théorèmes généraux concernant les problèmes à une dimension.

B. Valeurs propres de l'hamiltonien

Nous allons maintenant entreprendre l'étude de l'équation aux valeurs propres (A-16) et trouver tout d'abord, en utilisant seulement la relation de commutation canonique (A-14), le spectre de l'hamiltonien H écrit en (A-15).

B-1. Notations

Commençons par introduire certaines notations qui vont s'avérer très commodes.

B-1-a. Les opérateurs $\hat{X}$ et $\hat{P}$

Les observables X et P ont évidemment des dimensions (celles d'une longueur et d'une impulsion, respectivement). Sachant que ω est homogène à l'inverse d'un temps, et $\hbar$ à une action (produit d'une énergie par un temps), il est facile de voir que les observables $\hat{X}$ et $\hat{P}$ définies par :

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}X$$

$$\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}P \tag{B-1}$$

sont sans dimension.

Si l'on utilise ces nouveaux opérateurs, la relation de commutation canonique s'écrit :

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i \tag{B-2}$$

et l'hamiltonien se met sous la forme :

$$H = \hbar\omega\, \hat{H} \tag{B-3}$$

avec :

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\left(\hat{X}^2 + \hat{P}^2\right) \tag{B-4}$$

Nous allons donc chercher les solutions de l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}|\varphi_\nu^i\rangle = \varepsilon_\nu\ |\varphi_\nu^i\rangle \tag{B-5}$$

où l'opérateur $\hat{H}$ et les valeurs propres ε_ν sont sans dimension ; l'indice ν peut a priori appartenir à un ensemble discret ou continu, et l'indice supplémentaire i permet de distinguer éventuellement les différents vecteurs propres orthogonaux associés à la même valeur propre ε_ν.

B-1-b. Les opérateurs a, $a^\dagger$ et N

Si $\hat{X}$ et $\hat{P}$ étaient des nombres et non des opérateurs, on pourrait écrire la somme $\hat{X}^2+\hat{P}^2$ qui figure dans l'expression (B-4) de $\hat{H}$ sous la forme d'un produit de termes linéaires : $(\hat{X}-i\hat{P})(\hat{X}+i\hat{P})$. En fait, comme $\hat{X}$ et $\hat{P}$ sont des opérateurs qui ne commutent pas, $\hat{X}^2+\hat{P}^2$ n'est pas égal à $(\hat{X}-i\hat{P})(\hat{X}+i\hat{P})$. Nous allons montrer cependant que l'introduction d'opérateurs proportionnels à $\hat{X}+i\hat{P}$ et $\hat{X}-i\hat{P}$ permet de simplifier considérablement la recherche des valeurs propres et vecteurs propres de $\hat{H}$.

Nous posons donc[3] :

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X}+i\hat{P}) \tag{B-6a}$$

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X}-i\hat{P}) \tag{B-6b}$$

Ces formules s'inversent immédiatement pour donner :

$$\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a) \tag{B-7a}$$

$$\hat{P} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a) \tag{B-7b}$$

$\hat{X}$ et $\hat{P}$ étant hermitiques, a et $a^\dagger$ ne le sont pas (à cause du facteur i), mais sont adjoints l'un de l'autre.

Le commutateur de a et $a^\dagger$ se calcule aisément à partir de (B-6) et (B-2) :

$$\begin{aligned}[a,a^\dagger] &= \frac{1}{2}\left[\hat{X}+i\hat{P},\hat{X}-i\hat{P}\right] \\ &= \frac{i}{2}\left[\hat{P},\hat{X}\right] - \frac{i}{2}\left[\hat{X},\hat{P}\right]\end{aligned} \tag{B-8}$$

c'est-à-dire :

$$[a,a^\dagger] = 1 \tag{B-9}$$

Cette égalité est complètement équivalente à la relation de commutation canonique (A-14).

Etablissons enfin quelques relations simples qui nous seront utiles dans la

3. Jusqu'à présent, nous avons désigné les opérateurs par des lettres majuscules. Cependant, pour nous conformer à l'usage, nous utiliserons les lettres minuscules a et $a^\dagger$ pour les opérateurs (B-6).

suite de ce chapitre. Calculons d'abord $a^\dagger a$:

$$\begin{aligned} a^\dagger a &= \frac{1}{2}(\hat{X} - i\hat{P})(\hat{X} + i\hat{P}) \\ &= \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 + i\hat{X}\hat{P} - i\hat{P}\hat{X}) \\ &= \frac{1}{2}(\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - 1) \end{aligned} \tag{B-10}$$

En comparant avec l'expression (B-4), on voit que :

$$\hat{H} = a^\dagger a + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}(\hat{X} - i\hat{P})(\hat{X} + i\hat{P}) + \frac{1}{2} \tag{B-11}$$

A la différence du cas classique, $\hat{H}$ ne peut donc pas se mettre sous la forme d'un produit de termes linéaires ; la non commutativité de $\hat{X}$ et $\hat{P}$ est à l'origine du terme supplémentaire 1/2 qui figure au second membre de (B-11). On montrerait de même que :

$$\hat{H} = aa^\dagger - \frac{1}{2} \tag{B-12}$$

Introduisons alors l'opérateur N défini par :

$$N = a^\dagger a \tag{B-13}$$

Cet opérateur est hermitique, puisque :

$$N^\dagger = a^\dagger (a^\dagger)^\dagger = a^\dagger a = N \tag{B-14}$$

De plus, d'après (B-11) :

$$\hat{H} = N + \frac{1}{2} \tag{B-15}$$

de sorte que *les vecteurs propres de $\hat{H}$ sont vecteurs propres de N, et vice versa.*

Calculons enfin les commutateurs de N avec a et $a^\dagger$:

$$\begin{aligned} [N, a] &= [a^\dagger a, a] = a^\dagger [a, a] + [a^\dagger, a]a = -a \\ [N, a^\dagger] &= [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger [a, a^\dagger] + [a^\dagger, a^\dagger]a = a^\dagger \end{aligned} \tag{B-16}$$

c'est-à-dire :

$$[N, a] = -a \tag{B-17a}$$

$$[N, a^\dagger] = a^\dagger \tag{B-17b}$$

L'étude de l'oscillateur harmonique que nous allons développer est basée sur l'utilisation des opérateurs a, $a^\dagger$ et N. Nous avons en quelque sorte remplacé l'équation aux valeurs propres de H, que nous avons d'abord écrite sous la forme (B-5), par celle de N :

$$N|\varphi_\nu^i\rangle = v|\varphi_\nu^i\rangle \tag{B-18}$$

Lorsque cette équation sera résolue, nous saurons que le vecteur propre $|\varphi_\nu^i\rangle$ de N est aussi vecteur propre de H avec la valeur propre $E_\nu = (\nu + 1/2)\hbar\omega$ [formules (B-3) et (B-15)] :

$$H|\varphi_\nu^i\rangle = (\nu + 1/2)\hbar\omega\ |\varphi_\nu^i\rangle \tag{B-19}$$

La résolution de l'équation (B-18) sera fondée sur la relation de commutation (B-9), équivalente à la relation initiale (A-14), et sur les formules (B-17) qui en sont des conséquences.

B-2. Détermination du spectre

B-2-a. Lemmes

α. *Lemme I (propriété des valeurs propres de N)*

Les valeurs propres v de l'opérateur N sont positives ou nulles.

Considérons en effet un vecteur propre $|\varphi_\nu^i\rangle$ quelconque de N, et écrivons que le carré de la norme du vecteur $a\ |\varphi_\nu^i\rangle$ est positif ou nul :

$$\parallel a|\varphi_\nu^i\rangle \parallel^2 = \langle\varphi_\nu^i|a^\dagger a|\varphi_\nu^i\rangle \geq 0 \tag{B-20}$$

Utilisons alors la définition (B-13) de N :

$$\langle\varphi_\nu^i|a^\dagger a|\varphi_\nu^i\rangle = \langle\varphi_\nu^i|N|\varphi_\nu^i\rangle = \nu\langle\varphi_\nu^i|\varphi_\nu^i\rangle \tag{B-21}$$

Comme $\langle\varphi_\nu^i|\varphi_\nu^i\rangle$ est positif, la comparaison de (B-20) et (B-21) montre que :

$$\nu \geq 0 \tag{B-22}$$

β. *Lemme II (propriétés du vecteur $a\,|\varphi_\nu^i\rangle$)*

Soit $|\varphi_\nu^i\rangle$ un vecteur propre (non nul) de N, de valeur propre v.

(i) Si $\nu = 0$, le ket $a|\varphi_{\nu=0}^i\rangle$ est nul.

(ii) Si $\nu > 0$, le ket $a|\varphi_\nu^i\rangle$ est un vecteur propre non nul de N, de valeur propre $v - 1$.

(i) D'après (B-21), le carré de la norme de $a|\varphi_\nu^i\rangle$ est nul si $v = 0$; or la norme d'un vecteur est nulle si et seulement si ce vecteur est nul. Par suite, si $\nu = 0$ est valeur propre de N, tous les vecteurs propres $|\varphi_0^i\rangle$ associés à cette valeur propre vérifient l'égalité :

$$a\,|\varphi_0^i\rangle = 0 \tag{B-23}$$

On peut d'ailleurs montrer que l'égalité (B-23) est caractéristique de ces vecteurs propres. En effet, considérons un vecteur $|\varphi\rangle$ satisfaisant à :

$$a\,|\varphi\rangle = 0 \tag{B-24}$$

Multiplions les deux membres de cette équation à gauche par $a^\dagger$:

$$a^\dagger a|\varphi\rangle = N|\varphi\rangle = 0 \tag{B-25}$$

Tout vecteur satisfaisant à (B-24) est donc vecteur propre de N avec la valeur propre $\nu = 0$.

(*ii*) Supposons maintenant v strictement positif. D'après (B-21), le vecteur $a|\varphi_\nu^i\rangle$ est alors non nul, puisque le carré de sa norme est différent de zéro.

Montrons que $a|\varphi_\nu^i\rangle$ est vecteur propre de N. Pour cela, appliquons l'égalité opératorielle (B-17a) au vecteur $|\varphi_\nu^i\rangle$:

$$\begin{aligned} [N,a]|\varphi_\nu^i\rangle &= -a|\varphi_\nu^i\rangle \\ Na|\varphi_\nu^i\rangle &= aN|\varphi_\nu^i\rangle - a|\varphi_\nu^i\rangle \\ &= a\nu|\varphi_\nu^i\rangle - a|\varphi_\nu^i\rangle \end{aligned} \tag{B-26}$$

Donc :

$$N\left[a|\varphi_\nu^i\rangle\right] = (\nu - 1)[a|\varphi_\nu^i\rangle] \tag{B-27}$$

ce qui démontre que $a|\varphi_\nu^i\rangle$ est vecteur propre de N, avec la valeur propre $v - 1$.

γ. *Lemme III (propriétés du vecteur $a^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle$)*

Soit $|\varphi_\nu^i\rangle$ un vecteur propre (non nul) de N, de valeur propre v.

(*i*) $a^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle$ est toujours non nul.

(*ii*) $a^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle$ est vecteur propre de N, avec la valeur propre $\nu + 1$.

(*i*) On peut aisément calculer la norme du vecteur $a^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle$, en utilisant les formules (B-9) et (B-13) :

$$\begin{aligned} \| a^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle \|^2 &= \langle\varphi_\nu^i|aa^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle \\ &= \langle\varphi_\nu^i|(N+1)|\varphi_\nu^i\rangle \\ &= (\nu+1)\langle\varphi_\nu^i|\varphi_\nu^i\rangle \end{aligned} \tag{B-28}$$

Comme, d'après le lemme *I*, ν est positif ou nul, le ket $a^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle$ a toujours une norme différente de zéro et n'est par conséquent jamais nul.

(*ii*) La démonstration du fait que $a^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle$ est vecteur propre de N est analogue à celle du lemme *II* ; il suffit de partir de l'égalité (B-17b) entre opérateurs, ce qui donne :

$$\begin{aligned} [N,a^\dagger]\ |\varphi_\nu^i\rangle &= a^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle \\ Na^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle &= a^\dagger N|\varphi_\nu^i\rangle + a^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle = (\nu+1)a^\dagger|\varphi_\nu^i\rangle \end{aligned} \tag{B-29}$$

B-2-b. Le spectre de N est constitué des entiers non négatifs

Considérons une valeur propre v quelconque de N, et un vecteur propre non nul $|\varphi_\nu^i\rangle$ associé à cette valeur propre.

D'après le lemme *I*, v est forcément positif ou nul. Supposons tout d'abord ν non entier. Nous allons montrer qu'une telle hypothèse est contradictoire avec le lemme *I*, et doit par suite être exclue. En effet, si ν est non entier, on peut toujours trouver un entier $n \geq 0$, tel que :

$$n < v < n + 1 \tag{B-30}$$

Considérons alors la suite de vecteurs :

$$|\varphi_\nu^i\rangle, \quad a|\varphi_\nu^i\rangle \; ... \; a^n|\varphi_\nu^i\rangle \tag{B-31}$$

D'après le lemme *II*, chacun des vecteurs $a^p|\varphi_\nu^i\rangle$ (avec $0 \leq p \leq n$) de cette suite est non nul et vecteur propre de N avec la valeur propre $\nu - p$ (*cf.* Fig. 3). La démonstration se fait de proche en proche : $|\varphi_\nu^i\rangle$ est non nul par hypothèse ; $a|\varphi_\nu^i\rangle$ est non nul (car $\nu > 0$) et correspond à la valeur propre $\nu - 1$ de N ... ; $a^p|\varphi_\nu^i\rangle$ s'obtient par action de a sur $a^{p-1}|\varphi_\nu^i\rangle$, vecteur propre de N avec la valeur propre $\nu - p + 1$ strictement positive, puisque $p \leq n$ et que $\nu > n$ [*cf.* (B-30)].

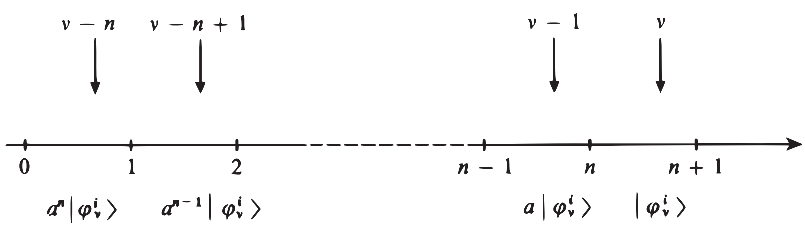


FIGURE *3 – En faisant agir l'opérateur a plusieurs fois sur le ket $|\varphi_\nu^i\rangle$, on construit des vecteurs propres de N de valeurs propres $\nu - 1$, $\nu - 2$, etc.*

Faisons maintenant agir a sur le ket $a^n|\varphi_\nu^i\rangle$. Comme $\nu - n > 0$ d'après (B-30), l'action de a sur $a^n|\varphi_\nu^i\rangle$ (vecteur propre de N de valeur propre $\nu - n > 0$) donne un vecteur non nul (lemme *II*) ; de plus, toujours d'après le lemme *II*, $a^{n+1}|\varphi_\nu^i\rangle$ est vecteur propre de N avec la valeur propre $\nu - n - 1$, strictement négative d'après la relation (B-30). Si ν est non entier, nous pouvons donc construire un vecteur propre non nul de N avec une valeur propre strictement négative. Comme ceci est impossible d'après le lemme *I*, l'hypothèse ν non entier est à rejeter.

Que se passe-t-il maintenant si :

$$\nu = n \tag{B-32}$$

avec n entier positif ou nul ? Dans la suite de vecteurs (B-31), $a^n|\varphi_n^i\rangle$ est non nul et vecteur propre de N avec la valeur propre 0. D'après le lemme *II* (§ i), on a donc :

$$a^{n+1}|\varphi_n^i\rangle = 0 \tag{B-33}$$

La suite de vecteurs obtenue par action répétée de l'opérateur a sur $|\varphi_n^i\rangle$ est donc limitée lorsque n est entier ; on ne peut alors jamais obtenir de vecteur propre non nul de N correspondant à une valeur propre négative.

En conclusion, ν ne peut être qu'un entier n non négatif.

On peut alors utiliser le lemme *III* pour montrer que le spectre de N comprend effectivement tous les entiers positifs ou nuls. Nous avons en effet construit plus haut un vecteur propre de N de valeur propre zéro ($a^n|\varphi_n^i\rangle$) ; il suffit de faire agir $(a^\dagger)^k$ sur un tel vecteur pour obtenir un vecteur propre de N avec la valeur propre k, où k est un entier positif quelconque.

Si l'on se reporte alors à la formule (B-19), on conclut que les valeurs propres de H sont de la forme :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{B-34}$$

avec $n = 0, 1, 2, ...$ Donc, en mécanique quantique, *l'énergie de l'oscillateur harmonique est quantifiée*, et ne peut pas prendre n'importe quelle valeur. Remarquons de plus que la valeur la plus faible possible (niveau fondamental) n'est pas nulle, mais vaut $\hbar\omega/2$ (voir § D-2 ci-dessous).

B-2-c. Interprétation des opérateurs a et $a^\dagger$

Si l'on part d'un état propre $|\varphi_n^i\rangle$ de H correspondant à la valeur propre $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, on passe par application de l'opérateur a à un vecteur propre associé à la valeur propre $E_{n-1} = (n + 1/2)\hbar\omega - \hbar\omega$; l'application de $a^\dagger$ donne de la même façon l'énergie $E_{n+1} = (n + 1/2)\hbar\omega + \hbar\omega$.

On dit pour cette raison que a est un *opérateur d'annihilation* et $a^\dagger$ un *opérateur de création* : leur action sur un vecteur propre de N fait en effet disparaître ou, au contraire, apparaître un quantum d'énergie $\hbar\omega$.

B-3. Dégénérescence des valeurs propres

Nous allons montrer que les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique à une dimension, donnés par l'équation (B-34), ne sont pas dégénérés.

B-3-a. Le niveau fondamental est non dégénéré

Les états propres de H associés à la valeur propre $E_0 = \hbar\omega/2$, c'est-à-dire les états propres de N associés à la valeur propre $n = 0$, doivent tous, d'après le lemme *II* du § 2-a-β, vérifier l'équation :

$$a|\varphi_0^i\rangle = 0 \tag{B-35}$$

Pour trouver la dégénérescence du niveau E_0, il suffit donc de chercher combien il existe de kets linéairement indépendants qui satisfont à (B-35).

En utilisant la définition (B-6a) de a et les relations (B-1), on peut écrire (B-35) sous la forme :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}X + \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}}P\right]|\varphi_0^i\rangle = 0 \tag{B-36}$$

En représentation $\{|x\rangle\}$, cette égalité devient :

$$\left(\frac{m\omega}{\hbar}x + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\varphi_0^i(x) = 0 \tag{B-37}$$

où :

$$\varphi_0^i(x) = \langle x|\varphi_0^i\rangle \tag{B-38}$$

On a donc à résoudre une équation différentielle du premier ordre ; sa solution générale est :

$$\varphi_0^i(x) = c\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \tag{B-39}$$

c étant la constante d'intégration. Les diverses solutions de (B-37) sont donc toutes proportionnelles entre elles. Par suite, il existe, à un facteur près, un seul ket $|\varphi_0\rangle$ qui vérifie (B-35) : le niveau fondamental $E_0 = \hbar\omega/2$ n'est pas dégénéré.

B-3-b. Tous les niveaux sont non dégénérés

Nous venons de voir que le niveau fondamental n'est pas dégénéré. Montrons par récurrence qu'il en est de même de tous les autres niveaux.

Il suffit pour cela de prouver que, si le niveau $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ n'est pas dégénéré, le niveau $E_{n+1} = (n + 1 + 1/2)\hbar\omega$ ne l'est pas non plus. Supposons donc qu'il existe, à un facteur près, un seul vecteur $|\varphi_n\rangle$ tel que :

$$N|\varphi_n\rangle = n|\varphi_n\rangle \tag{B-40}$$

Considérons alors un vecteur propre $|\varphi_{n+1}^i\rangle$ correspondant à la valeur propre $n+1$:

$$N|\varphi_{n+1}^i\rangle = (n+1)|\varphi_{n+1}^i\rangle \tag{B-41}$$

On sait que le ket $a|\varphi_{n+1}^i\rangle$ n'est pas nul et qu'il est vecteur propre de N avec la valeur propre n (*cf.* lemme II). Comme celle-ci n'est pas dégénérée par hypothèse, il existe un nombre c^i tel que :

$$a|\varphi_{n+1}^i\rangle = c^i|\varphi_n\rangle \tag{B-42}$$

Il est facile d'inverser cette équation en appliquant $a^\dagger$ aux deux membres :

$$a^\dagger a|\varphi_{n+1}^i\rangle = c^i a^\dagger|\varphi_n\rangle \tag{B-43}$$

c'est-à-dire, compte tenu de (B-13) et (B-41) :

$$|\varphi_{n+1}^i\rangle = \frac{c^i}{n+1}a^\dagger|\varphi_n\rangle \tag{B-44}$$

Nous savions déjà que $a^\dagger|\varphi_n\rangle$ est vecteur propre de N avec la valeur propre $(n+1)$; nous voyons ici que tous les kets $|\varphi_{n+1}^i\rangle$ associés à la valeur propre $(n+1)$ sont proportionnels à $a^\dagger|\varphi_n\rangle$. Ils sont donc proportionnels entre eux : la valeur propre $(n+1)$ n'est pas dégénérée.

Pour finir, puisque la valeur propre $n = 0$ n'est pas dégénérée (voir § a), la valeur propre $n = 1$ ne l'est pas non plus, ni $n = 2$, etc. : toutes les valeurs propres de N, et par conséquent toutes celles de H, sont non dégénérées. Ceci nous permet de noter simplement $|\varphi_n\rangle$ le vecteur propre de H associé à la valeur propre $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$.

C. Etats propres de l'hamiltonien

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les principales propriétés des états propres de l'opérateur N et de l'hamiltonien H.

C-1. La représentation $\{|\varphi_n\rangle\}$

Nous admettrons que N et H sont des observables, c'est-à-dire que le système de leurs vecteurs propres constitue une base dans l'espace $\mathcal{E}_x$, espace des états d'une particule dans un problème à une dimension (on pourrait démontrer ce fait en étudiant les fonctions d'onde associées aux états propres de N, que nous calculerons au § 2 ci-dessous). Comme aucune des valeurs propres de N (ou de H) n'est dégénérée (voir § B-3), N (ou H) constitue à lui seul un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_x$.

C-1-a. Expression des vecteurs de base en fonction de $|\varphi_0\rangle$

Le vecteur $|\varphi_0\rangle$ associé à $n = 0$ est le vecteur de $\mathcal{E}_x$ vérifiant :

$$a|\varphi_0\rangle = 0 \tag{C-1}$$

Il est défini à un facteur près ; nous supposerons $|\varphi_0\rangle$ normé, ce qui réduit l'indétermination à un facteur de phase global de la forme $e^{i\theta}$, avec θ réel.

D'après le lemme *III* du § B-2-a, le vecteur $|\varphi_1\rangle$ correspondant à $n = 1$ est proportionnel à $a^\dagger|\varphi_0\rangle$:

$$|\varphi_1\rangle = c_1 a^\dagger|\varphi_0\rangle \tag{C-2}$$

Nous déterminerons c_1 en imposant à $|\varphi_1\rangle$ d'être normé et en choisissant la phase de $|\varphi_1\rangle$ (par rapport à $|\varphi_0\rangle$) de façon que c_1 soit réel et positif. Le carré de la norme de $|\varphi_1\rangle$ vaut d'après (C-2) :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle &= |c_1|^2\langle\varphi_0|aa^\dagger|\varphi_0\rangle\\ &= |c_1|^2\langle\varphi_0|(a^\dagger a + 1)|\varphi_0\rangle\end{aligned} \tag{C-3}$$

où l'on a utilisé (B-9). Comme $|\varphi_0\rangle$ est état propre normé de $N = a^\dagger a$ avec la valeur propre zéro, on trouve :

$$\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle = |c_1|^2 = 1 \tag{C-4}$$

Avec la convention de phase précédente, on a $c_1 = 1$ et par suite :

$$|\varphi_1\rangle = a^\dagger|\varphi_0\rangle \tag{C-5}$$

On peut de même construire $|\varphi_2\rangle$ à partir de $|\varphi_1\rangle$:

$$|\varphi_2\rangle = c_2\, a^\dagger|\varphi_1\rangle \tag{C-6}$$

On impose à $|\varphi_2\rangle$ d'être normé et on choisit sa phase de façon que c_2 soit réel et positif :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle &= |c_2|^2\langle\varphi_1|aa^\dagger|\varphi_1\rangle\\ &= |c_2|^2\langle\varphi_1|(a^\dagger a + 1)|\varphi_1\rangle\\ &= 2|c_2|^2 = 1\end{aligned} \tag{C-7}$$

Donc :

$$|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}a^\dagger|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger)^2|\varphi_0\rangle \tag{C-8}$$

si l'on tient compte de (C-5).

Le procédé se généralise facilement. Si l'on connaît $|\varphi_{n-1}\rangle$ (normé), alors le vecteur normé $|\varphi_n\rangle$ s'écrit :

$$|\varphi_n\rangle = c_n a^\dagger |\varphi_{n-1}\rangle \tag{C-9}$$

Comme :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle &= |c_n|^2 \langle\varphi_{n-1}|aa^\dagger|\varphi_{n-1}\rangle \\ &= n|c_n|^2 = 1\end{aligned} \tag{C-10}$$

on prend, avec les mêmes conventions de phase que plus haut :

$$c_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \tag{C-11}$$

Avec ces choix successifs de phases, on peut obtenir tous les $|\varphi_n\rangle$ à partir de $|\varphi_0\rangle$:

$$\begin{aligned}|\varphi_n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |\varphi_{n-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt{n-1}} (a^\dagger)^2 |\varphi_{n-2}\rangle = ... \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt{n-1}} ... \frac{1}{\sqrt{2}} (a^\dagger)^n |\varphi_0\rangle\end{aligned} \tag{C-12}$$

soit :

$$|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |\varphi_0\rangle \tag{C-13}$$

C-1-b. Relations d'orthonormalisation et de fermeture

H étant hermitique, les kets $|\varphi_n\rangle$ correspondant à des valeurs de n différentes sont orthogonaux ; comme de plus chacun d'eux est normé, ils vérifient la relation d'orthonormalisation :

$$\langle\varphi_{n'}|\varphi_n\rangle = \delta_{nn'} \tag{C-14}$$

D'autre part, H est une observable (nous l'admettons ici sans démonstration) ; l'ensemble des $|\varphi_n\rangle$ constitue donc une base dans $\mathcal{E}_x$, ce qui s'exprime par la relation de fermeture :

$$\sum_n |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| = 1 \tag{C-15}$$

Remarque:

On peut vérifier directement sur l'expression (C-13) que les kets $|\varphi_n\rangle$ sont orthonormés :

$$\langle\varphi_{n'}|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!n'!}} \langle\varphi_0|a^{n'} {a^\dagger}^n|\varphi_0\rangle \tag{C-16}$$

Mais :

$$\begin{aligned} a^{n'} a^{\dagger n} |\varphi_0\rangle &= a^{n'-1}(aa^\dagger)a^{\dagger n-1}|\varphi_0\rangle \\ &= a^{n'-1}(a^\dagger a + 1)a^{\dagger n-1}|\varphi_0\rangle \\ &= n\, a^{n'-1}a^{\dagger n-1}|\varphi_0\rangle \end{aligned} \tag{C-17}$$

(on a utilisé le fait que $a^{\dagger n-1}|\varphi_0\rangle$ est état propre de $N = a^\dagger a$ avec la valeur propre $n-1$). On peut ainsi réduire de proche en proche les exposants de a et $a^\dagger$. On obtient finalement :

$$\text{si} \;\; n < n' : \langle\varphi_0|a^{n'} a^{\dagger n}|\varphi_0\rangle = n \times (n-1) \times ...2 \times 1 \langle\varphi_0|a^{n'-n}|\varphi_0\rangle \tag{C-18a}$$

$$\text{si} \;\; n > n' : \langle\varphi_0|a^{n'} a^{\dagger n}|\varphi_0\rangle = n \times (n-1)...(n-n'+1)\langle\varphi_0|(a^\dagger)^{n-n'}|\varphi_0\rangle \tag{C-18b}$$

$$\text{si} \;\; n = n' : \langle\varphi_0|a^{n'} a^{\dagger n}|\varphi_0\rangle = n \times (n-1) \times ...2 \times 1 \langle\varphi_0|\varphi_0\rangle \tag{C-18c}$$

L'expression (C-18a) est nulle parce que $a|\varphi_0\rangle = 0$. De même, (C-18b) vaut zéro parce que $\langle\varphi_0|(a^\dagger)^{n-n'}|\varphi_0\rangle$ peut être considéré comme le produit scalaire de $|\varphi_0\rangle$ par le bra associé à $a^{n-n'}|\varphi_0\rangle$, qui est nul si $n > n'$. Enfin, si l'on reporte (C-18c) dans (C-16), on voit que $\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle$ est égal à 1.

C-1-c. Action des divers opérateurs

Les observables X et P sont des combinaisons linéaires des opérateurs a et $a^\dagger$ [formules (B-1) et (B-7)]. Par conséquent, toutes les grandeurs physiques peuvent s'exprimer comme des fonctions de a et $a^\dagger$. Or nous savons (et nous allons le préciser ci-dessous) que l'action de a et $a^\dagger$ sur les vecteurs $|\varphi_n\rangle$ est particulièrement simple. Dans la plupart des cas, on a donc intérêt à utiliser la représentation $\{|\varphi_n\rangle\}$ pour calculer les éléments de matrice et valeurs moyennes des diverses observables.

Avec les conventions de phases introduites au § C-1-a ci-dessus, l'action des opérateurs a et $a^\dagger$ sur les vecteurs de la base $\{|\varphi_n\rangle\}$ est donnée par :

$$a^\dagger|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}\;|\varphi_{n+1}\rangle \tag{C-19a}$$

$$a|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}\;|\varphi_{n-1}\rangle \tag{C-19b}$$

Nous avons déjà démontré (C-19a) : il suffit de remplacer n par $n+1$ dans les équations (C-9) et (C-11). Pour obtenir (C-19b), multiplions à gauche les deux membres de (C-9) par l'opérateur a et utilisons (C-11) :

$$a|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\, aa^\dagger|\varphi_{n-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}(a^\dagger a + 1)|\varphi_{n-1}\rangle = \sqrt{n}\;|\varphi_{n-1}\rangle \tag{C-20}$$

Remarque:

Les équations adjointes de (C-19a) et (C-19b) sont :

$$\langle\varphi_n|a = \sqrt{n+1}\;\langle\varphi_{n+1}| \tag{C-21a}$$

$$\langle\varphi_n|a^\dagger = \sqrt{n}\;\langle\varphi_{n-1}| \tag{C-21b}$$

On prendra garde au fait que a diminue ou augmente n d'une unité suivant qu'il agit sur le ket $|\varphi_n\rangle$ ou sur le bra $\langle\varphi_n|$; de même, $a^\dagger$ augmente ou diminue n d'une unité suivant qu'il agit sur le ket $|\varphi_n\rangle$ ou sur le bra $\langle\varphi_n|$.

A partir de (C-19) et en utilisant (B-1) et (B-7), on trouve immédiatement l'expression des kets $X|\varphi_n\rangle$ et $P|\varphi_n\rangle$:

$$X|\varphi_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{1}{\sqrt{2}}\,(a^\dagger + a)|\varphi_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n+1}\;|\varphi_{n+1}\rangle + \sqrt{n}\;|\varphi_{n-1}\rangle\right] \tag{C-22a}$$

$$P|\varphi_n\rangle = \sqrt{m\hbar\omega}\frac{i}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a)|\varphi_n\rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\;\left[\sqrt{n+1}\;|\varphi_{n+1}\rangle - \sqrt{n}\;|\varphi_{n-1}\rangle\right] \tag{C-22b}$$

Les éléments de matrice des opérateurs a, $a^\dagger$, X et P en représentation $\{|\varphi_n\rangle\}$ sont donc :

$$\langle\varphi_{n'}|a|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}\;\delta_{n',n-1} \tag{C-23a}$$

$$\langle\varphi_{n'}|a^\dagger|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}\;\delta_{n',n+1} \tag{C-23b}$$

$$\langle\varphi_{n'}|X|\varphi_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n+1}\;\delta_{n',n+1} + \sqrt{n}\;\delta_{n',n-1}\right] \tag{C-23c}$$

$$\langle\varphi_{n'}|P|\varphi_n\rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left[\sqrt{n+1}\;\delta_{n',n+1} - \sqrt{n}\;\delta_{n',n-1}\right] \tag{C-23d}$$

Les matrices représentant a et $a^\dagger$ sont bien hermitiques conjuguées l'une de l'autre, puisqu'elles s'écrivent :

$$(a) = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & .. & 0 & .. \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & .. & 0 & .. \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & .. & 0 & .. \\ 0 & 0 & 0 & 0 & .. & 0 & .. \\ .. & .. & .. & .. & .. & \sqrt{n} & .. \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & .. \\ .. & .. & .. & .. & .. & .. & .. \end{pmatrix} \tag{C-24a}$$

et :

$$(a^\dagger) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & .. & 0 & .. \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & .. & 0 & .. \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & .. & 0 & .. \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & .. & 0 & .. \\ .. & .. & .. & .. & .. & 0 & .. \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{n+1} & 0 & .. \\ .. & .. & .. & .. & .. & .. & .. \end{pmatrix} \qquad \text{(C-24b)}$$

Quant à celles qui représentent X et P, elles sont toutes deux hermitiques : la matrice associée à X est à un facteur près la somme des deux précédentes ; la matrice associée à P est proportionnelle à leur différence, mais la présence du facteur i dans (C-22b) rétablit son hermiticité.

C-2. Fonctions d'onde associées aux états stationnaires

Nous allons maintenant nous placer dans la représentation $\{|x\rangle\}$, et écrire les fonctions $\varphi_n(x) = \langle x|\varphi_n\rangle$ qui représentent alors les états propres de l'hamiltonien.

Nous avons déjà déterminé la fonction $\varphi_0(x)$ qui représente l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$ (*cf.* § B-3-a) :

$$\varphi_0(x) = \langle x|\varphi_0\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \qquad \text{(C-25)}$$

La constante figurant devant l'exponentielle assure que $\varphi_0(x)$ est normée.

Pour obtenir les fonctions $\varphi_n(x)$ associées aux autres états stationnaires de l'oscillateur harmonique, il suffit d'utiliser l'expression (C-13) du ket $|\varphi_n\rangle$ et le fait que, en représentation $\{|x\rangle\}$, $a^\dagger$ est représenté par $\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\dfrac{m\omega}{\hbar}}x - \sqrt{\dfrac{\hbar}{m\omega}}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right]$, puisque X est représenté par la multiplication par x et P par $\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ [formule (B-6b)]. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}\varphi_n(x) = \langle x|\varphi_n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|(a^\dagger)^n|\varphi_0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\frac{1}{\sqrt{2^n}}\left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right]^n \varphi_0(x) \end{aligned} \qquad \text{(C-26)}$$

soit :

$$\varphi_n(x) = \left[\frac{1}{2^n n!}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^n\right]^{1/2}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\left[\frac{m\omega}{\hbar}x - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right]^n \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \qquad \text{(C-27)}$$

On voit facilement sur cette expression que $\varphi_n(x)$ est le produit par $\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$ d'un polynôme de degré n et de parité $(-1)^n$, que l'on appelle un *polynôme d'Hermite* (*cf.* Compléments $\mathrm{B_V}$ et $\mathrm{C_V}$).

Un calcul simple donne les premières fonctions $\varphi_n(x)$:

$$\begin{aligned}\varphi_1(x) &= \left[\frac{4}{\pi}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^3\right]^{1/4} x\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}\\ \varphi_2(x) &= \left(\frac{m\omega}{4\pi\hbar}\right)^{1/4}\left[2\frac{m\omega}{\hbar}x^2-1\right]\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}\end{aligned} \tag{C-28}$$

Ces fonctions sont représentées sur la Figure 4, les densités de probabilité correspondantes sur la Figure 5. La Figure 6 donne l'allure de la fonction d'onde $\varphi_n(x)$ et de la densité de probabilité $|\varphi_n(x)|^2$ pour $n = 10$.

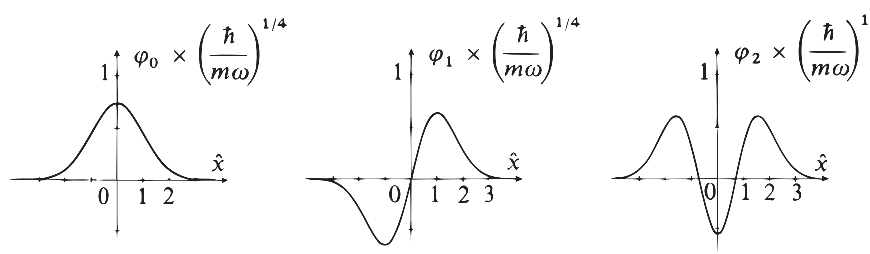


FIGURE 4 – *Fonctions d'onde associées aux trois premiers niveaux de l'oscillateur harmonique.*

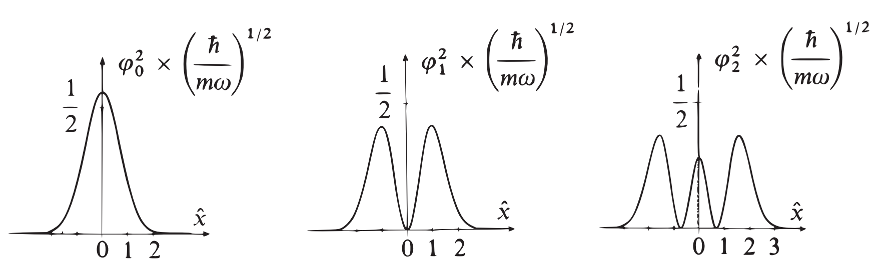


FIGURE 5 – *Densités de probabilité associées aux trois premiers niveaux de l'oscillateur harmonique.*

On voit sur ces figures que, lorsque n augmente, la région de l'axe Ox dans laquelle $\varphi_n(x)$ prend des valeurs notables devient de plus en plus grande. Ceci correspond au fait qu'en mécanique classique, l'amplitude du mouvement de la particule augmente avec l'énergie [*cf.* Fig. 1 et relation (A-8)]. Il s'ensuit que la

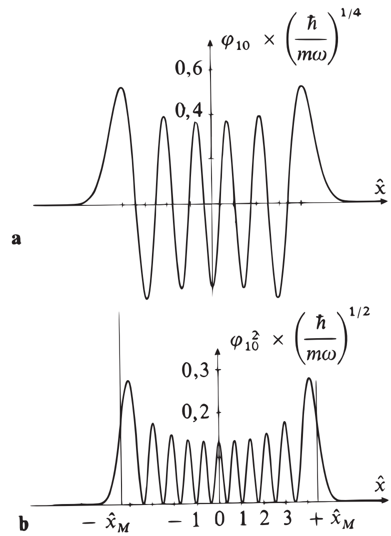


FIGURE 6 – *Allure de la fonction d'onde (fig. a) et de la densité de probabilité (fig. b) pour le niveau excité $n = 10$ de l'oscillateur harmonique.*

valeur moyenne de l'énergie potentielle croît avec n [*cf.* remarque (ii) du § D-1], puisque $\varphi_n(x)$ prend, lorsque n est élevé, des valeurs notables dans des régions de l'axe des x ou $V(x)$ est grand. De plus, nous constatons sur ces figures que le nombre de zéros de $\varphi_n(x)$ est n (*cf.* Complément B_V où cette propriété est démontrée), ce qui entraîne que l'énergie cinétique moyenne de la particule augmente avec n [*cf.* remarque (ii) du § D-1] ; en effet, cette énergie est donnée par :

$$\frac{1}{2m}\langle P^2\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^*(x)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\varphi_n(x)\,\mathrm{d}x \tag{C-29}$$

Lorsque le nombre de zéros de $\varphi_n(x)$ augmente, la courbure de la fonction d'onde croît et la dérivée seconde $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\varphi_n(x)$ prend donc dans (C-29) des valeurs de plus en plus grandes.

Enfin, lorsque n est élevé, on constate (voir par exemple la Figure 6) que la densité de probabilité $|\varphi_n(x)|^2$ est grande pour $x \simeq \pm x_M$ [où x_M est l'amplitude du mouvement classique d'énergie E_n ; *cf.* (A-8)]. Ce résultat rappelle une caractéristique du mouvement que prédit la mécanique classique : la particule classique a une vitesse nulle en $x = \pm x_M$; elle passe donc en moyenne plus de temps au voisinage de ces deux points qu'au centre de l'intervalle $-x_M \leq x \leq x_M$.

D. Discussion physique

D-1. Valeurs moyennes et écarts quadratiques moyens de X et P dans un état $|\varphi_n\rangle$

Ni X ni P ne commutent avec H, et les états propres $|\varphi_n\rangle$ de H ne sont pas états propres de X ou P. Par conséquent, si l'oscillateur harmonique est dans

un état stationnaire $|\varphi_n\rangle$, une mesure de l'observable X ou de l'observable P peut donner a priori un résultat quelconque (puisque les spectres de X et P comprennent tous les nombres réels). Nous allons calculer ici les valeurs moyennes de X et P dans un tel état stationnaire, puis leurs écarts quadratiques moyens ΔX et ΔP, ce qui nous permettra de vérifier la relation de Heisenberg.

Comme indiqué au § C-1-c, nous allons effectuer ces calculs à l'aide des opérateurs a et $a^\dagger$. Pour ce qui est des valeurs moyennes de X et P, le résultat découle immédiatement des formules (C-22), qui montrent que ni X ni P n'ont d'éléments de matrice diagonaux :

$$\begin{aligned} \langle\varphi_n|X|\varphi_n\rangle &= 0 \\ \langle\varphi_n|P|\varphi_n\rangle &= 0 \end{aligned} \tag{D-1}$$

Pour obtenir les écarts quadratiques moyens ΔX et ΔP, il nous faut calculer les valeurs moyennes de X^2 et P^2 :

$$\begin{aligned} (\Delta X)^2 &= \langle\varphi_n|X^2|\varphi_n\rangle - (\langle\varphi_n|X|\varphi_n\rangle)^2 = \langle\varphi_n|X^2|\varphi_n\rangle \\ (\Delta P)^2 &= \langle\varphi_n|P^2|\varphi_n\rangle - (\langle\varphi_n|P|\varphi_n\rangle)^2 = \langle\varphi_n|P^2|\varphi_n\rangle \end{aligned} \tag{D-2}$$

Mais d'après (B-1) et (B-7) :

$$\begin{aligned} X^2 &= \frac{\hbar}{2m\omega}(a^\dagger + a)(a^\dagger + a) \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega}(a^{\dagger 2} + aa^\dagger + a^\dagger a + a^2) \\ P^2 &= -\frac{m\hbar\omega}{2}(a^\dagger - a)(a^\dagger - a) \\ &= -\frac{m\hbar\omega}{2}(a^{\dagger 2} - aa^\dagger - a^\dagger a + a^2) \end{aligned} \tag{D-3}$$

Les termes en a^2 et $a^{\dagger 2}$ ne contribuent pas aux éléments de matrice diagonaux, puisque $a^2|\varphi_n\rangle$ est proportionnel à $|\varphi_{n-2}\rangle$ et $a^{\dagger 2}|\varphi_n\rangle$ à $|\varphi_{n+2}\rangle$, qui sont orthogonaux à $|\varphi_n\rangle$. En revanche :

$$\begin{aligned} \langle\varphi_n|(a^\dagger a + aa^\dagger)|\varphi_n\rangle &= \langle\varphi_n|(2a^\dagger a + 1)|\varphi_n\rangle \\ &= 2n + 1 \end{aligned} \tag{D-4}$$

Par conséquent :

$$(\Delta X)^2 = \langle\varphi_n|X^2|\varphi_n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{m\omega} \tag{D-5a}$$

$$(\Delta P)^2 = \langle\varphi_n|P^2|\varphi_n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)m\hbar\omega \tag{D-5b}$$

Le produit $\Delta X.\Delta P$ vaut donc :

$$\Delta X.\Delta P = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar \tag{D-6}$$

Nous retrouvons (*cf.* Complément C_{III}) qu'il est bien supérieur ou égal à $\hbar/2$; en fait, cette borne inférieure est atteinte pour $n = 0$, c'est-à-dire dans l'état, fondamental (§ 2 ci-dessous).

Remarques:

(*i*) Si x_M désigne l'amplitude du mouvement classique dont l'énergie est $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, on voit aisément en utilisant (A-8) et (D-5a) que :

$$\Delta X = \frac{1}{\sqrt{2}} x_M \tag{D-7}$$

De même, si p_M désigne l'amplitude de l'oscillation de l'impulsion classique correspondante :

$$p_M = m\omega\, x_M \tag{D-8}$$

on obtient :

$$\Delta P = \frac{1}{\sqrt{2}} p_M \tag{D-9}$$

Il n'est pas étonnant que ΔX soit de l'ordre de grandeur de l'intervalle $[-x_M, +x_M]$ où s'effectue le mouvement classique (*cf.* Fig. 1) puisque, comme nous l'avons vu à la fin du § C précédent, c'est approximativement dans cet intervalle que $\varphi_n(x)$ prend des valeurs non négligeables. D'autre part, on peut comprendre aisément pourquoi, lorsque n augmente, ΔX croît : en effet, la densité de probabilité $|\varphi_n(x)|^2$ présente pour n grand deux pics symétriques situés approximativement en $x = \pm x_M$; l'écart quadratique moyen ne peut alors être très inférieur à la distance entre ces pics, même si chacun d'eux est très étroit (*cf.* Chap. III, § C-5, et la discussion du § 1-b du Complément A_{III}). Un raisonnement analogue peut être fait pour ΔP (*cf.* Complément D_V).

(*ii*) L'énergie potentielle moyenne d'une particule dans l'état $|\varphi_n\rangle$ est :

$$\langle V(X)\rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 \langle X^2\rangle \tag{D-10}$$

c'est-à-dire, puisque $\langle X\rangle$ est nul [*cf.* (D-1)] :

$$\langle V(X)\rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 (\Delta X)^2 \tag{D-11}$$

On trouverait de même que l'énergie cinétique moyenne de cette particule est :

$$\left\langle \frac{P^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2m} (\Delta P)^2 \tag{D-12}$$

Reportons les égalités (D-5) dans (D-11) et (D-12) ; nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle V(X)\rangle &= \frac{1}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega = \frac{E_n}{2} \\ \left\langle \frac{P^2}{2m} \right\rangle &= \frac{1}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega = \frac{E_n}{2} \end{aligned} \tag{D-13}$$

Les énergies potentielle et cinétique moyennes sont donc égales ; nous retrouvons dans un cas particulier le théorème du viriel (*cf.* exercice 10 du Complément L_{III}).

(*iii*) Un état stationnaire $|\varphi_n\rangle$ n'a aucun équivalent en mécanique classique ; en effet, son énergie n'est pas nulle alors que les valeurs moyennes $\langle X\rangle$ et $\langle P\rangle$ le sont. Il y a toutefois une certaine analogie entre l'état $|\varphi_n\rangle$ et celui d'une particule classique dont la position serait donnée par (A-5) [x_M étant relié à l'énergie E_n par la relation (A-8)], mais pour laquelle la phase initiale φ du mouvement serait aléatoire (c'est-à-dire prendrait toutes les valeurs comprises entre 0 et 2π avec la même probabilité). Les valeurs moyennes de x et de p seraient alors effectivement nulles, puisque

$$\begin{cases} \overline{x}_{cl} = x_M \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_0^{2\pi} \cos(\omega t - \varphi)\,\mathrm{d}\varphi = 0 \\ \overline{p}_{cl} = -p_M \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_0^{2\pi} \sin(\omega t - \varphi)\,\mathrm{d}\varphi = 0 \end{cases} \tag{D-14}$$

De plus, on retrouverait pour les écarts quadratiques moyens de la position et de l'impulsion des valeurs identiques à celles de l'état $|\varphi_n\rangle$ [formules (D-7) et (D-9)] ; en effet :

$$\begin{aligned} \overline{x}^2_{cl} &= x_M^2 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(\omega t - \varphi)\,\mathrm{d}\varphi = \frac{x_M^2}{2} \\ \overline{p}^2_{cl} &= p_M^2 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2(\omega t - \varphi)\,\mathrm{d}\varphi = \frac{p_M^2}{2} \end{aligned} \tag{D-15}$$

c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \delta x_{cl} &= \sqrt{\overline{x}^2_{cl} - (\overline{x}_{cl})^2} = \frac{x_M}{\sqrt{2}} \\ \delta p_{cl} &= \sqrt{\overline{p}^2_{cl} - (\overline{p}_{cl})^2} = \frac{p_M}{\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{D-16}$$

D-2. Propriétés de l'état fondamental

En mécanique classique, l'énergie la plus basse de l'oscillateur harmonique est obtenue lorsque la particule est immobile (impulsion et énergie cinétique nulles) à l'origine des abscisses ($x = 0$ et donc énergie potentielle nulle). Il en va tout autrement en mécanique quantique : l'état d'énergie minimale est $|\varphi_0\rangle$, dont *l'énergie n'est pas nulle,* et la fonction d'onde associée a une certaine *extension spatiale,* caractérisée par l'écart quadratique moyen $\Delta X = \sqrt{\hbar/2m\omega}$.

Cette différence essentielle entre les résultats quantique et classique peut être considérée comme ayant son origine dans les relations de Heisenberg, qui interdisent de minimiser simultanément énergie cinétique et énergie potentielle ; l'état fondamental correspond, comme nous l'avons indiqué dans les Compléments C_I et M_III, à un compromis dans lequel la somme de ces deux énergies est la plus faible possible.

Dans le cas particulier de l'oscillateur harmonique, on peut préciser semi-quantitativement ces considérations qualitatives, et trouver ainsi l'ordre de grandeur de l'énergie et de l'extension de l'état fondamental. Si la longueur ξ caractérise cette extension spatiale, l'énergie potentielle moyenne sera de l'ordre de :

$$\overline{V} \simeq \frac{1}{2} m\omega^2 \xi^2 \tag{D-17}$$

Mais ΔP vaut alors environ $\hbar/\xi$, de sorte que l'énergie cinétique moyenne est approximativement :

$$\overline{T} = \frac{\overline{p^2}}{2m} \simeq \frac{\hbar^2}{2m\xi^2} \tag{D-18}$$

L'ordre de grandeur de l'énergie totale est donc :

$$\overline{E} = \overline{T} + \overline{V} \simeq \frac{\hbar^2}{2m\xi^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\xi^2 \tag{D-19}$$

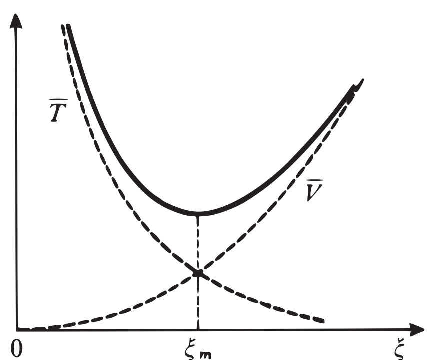


FIGURE 7 – *Variations de l'énergie potentielle $\overline{V}$ et de l'énergie cinétique $\overline{T}$ en fonction d'un paramètre ξ caractérisant l'extension spatiale de la fonction d'onde autour de $x = 0$. Le potentiel harmonique étant minimal en $x = 0$, $\overline{V}$ est une fonction croissante de ξ (on a $\overline{V} \propto \xi^2$). Par contre, d'après la relation de Heisenberg, l'énergie cinétique $\overline{T}$ est une fonction décroissante de ξ. L'énergie totale la plus basse possible, obtenue pour $\xi = \xi_m$, résulte d'un compromis où la somme $\overline{T} + \overline{V}$ est minimale.*

La variation de $\overline{T}$, $\overline{V}$ et $\overline{E}$ en fonction de ξ est représentée sur la Figure 7. Pour les faibles valeurs de ξ, $\overline{T}$ l'emporte sur $\overline{V}$; c'est le contraire pour les grandes valeurs de ξ. L'état fondamental correspond donc approximativement au minimum de la fonction (D-19) ; on trouve facilement que ce minimum se produit pour :

$$\xi_m \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \tag{D-20}$$

et vaut :

$$\overline{E}_m \simeq \hbar\omega \tag{D-21}$$

On retrouve bien l'ordre de grandeur de E_0 et de ΔX dans l'état $|\varphi_0\rangle$.

L'oscillateur harmonique possède cette particularité que, à cause de la forme du potentiel $V(x)$, le produit $\Delta X.\Delta P$ atteint effectivement, dans l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$, sa borne inférieure $\hbar/2$ [formule (D-6)] ; ceci est lié au fait (*cf.* Complément C_{III}) que la fonction d'onde de l'état fondamental est une gaussienne.

D-3. Evolution des valeurs moyennes dans le temps

Considérons un oscillateur harmonique dont l'état à l'instant $t = 0$ s'écrit :

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(0)|\varphi_n\rangle \tag{D-22}$$

($|\psi(0)\rangle$ est supposé normé). Son état $|\psi(t)\rangle$ à l'instant t peut être obtenu grâce à la règle (D-54) du Chapitre III :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n(0)\,\mathrm{e}^{-i\ E_n t/\hbar}|\varphi_n\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n(0)\,\mathrm{e}^{-i\left(n+\frac{1}{2}\right)\omega t}|\varphi_n\rangle \end{aligned} \tag{D-23}$$

La valeur moyenne d'une grandeur physique quelconque A est donc donnée en fonction du temps par :

$$|\psi(t)\rangle|A|\psi(t)\rangle = \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} c_m^*(0)\ c_n(0)\ A_{mn}\,\mathrm{e}^{i(m-n)\omega t} \tag{D-24}$$

avec :

$$A_{mn} = \langle\varphi_m|A|\varphi_n\rangle \tag{D-25}$$

m et n étant entiers, l'évolution dans le temps des valeurs moyennes fait uniquement intervenir la fréquence $\omega/2\pi$ et ses différents harmoniques, qui constituent par conséquent les fréquences de Bohr de l'oscillateur harmonique.

Etudions en particulier les valeurs moyennes des observables X et P. D'après les formules (C-22), les seuls éléments de matrice X_{mn} et P_{mn} non nuls sont tels que $m = n \pm 1$. Par conséquent, les valeurs moyennes de X et P comprennent uniquement des termes en $\mathrm{e}^{\pm i\omega t}$; ce sont donc des fonctions sinusoïdales du temps, de pulsation ω. Ceci rappelle évidemment la solution classique du problème de l'oscillateur harmonique. D'ailleurs, comme nous l'avons déjà signalé lors de la discussion du théorème d'Ehrenfest (Chap. III, § D-1-d-γ), la forme du potentiel de l'oscillateur harmonique entraîne que les valeurs moyennes de X et P satisfont rigoureusement, quel que soit $|\psi\rangle$, aux équations classiques du mouvement. En effet, d'après les formules générales (D-34) et (D-35) du Chapitre III :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle X\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[X,H]\rangle = \frac{\langle P\rangle}{m} \tag{D-26a}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle P\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[P,H]\rangle = -m\omega^2\langle X\rangle \tag{D-26b}$$

Si l'on intègre ces équations, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle X\rangle(t) &= \langle X\rangle(0)\cos\omega t + \frac{1}{m\omega}\langle P\rangle(0)\sin\omega t \\ \langle P\rangle(t) &= \langle P\rangle(0)\cos\omega t + m\omega\langle X\rangle(0)\sin\omega t \end{aligned} \tag{D-27}$$

On retrouve bien la forme sinusoïdale indiquée par la formule (D-24).

Remarque:

Il importe de noter que cette analogie avec la situation classique n'apparaît que lorsque $|\psi(0)\rangle$ est une superposition d'états $|\varphi_n\rangle$ du type (D-22) où plusieurs coefficients $c_n(0)$ sont non nuls ; si tous ces coefficients valent zéro

sauf un, l'oscillateur est dans un état stationnaire et les valeurs moyennes de toutes les observables sont constantes dans le temps.

Il s'ensuit que, dans un état stationnaire $|\varphi_n\rangle$, le comportement d'un oscillateur harmonique est totalement différent de celui que prévoit la mécanique classique, même si n est très grand (limite des grands nombres quantiques). Si l'on veut construire un paquet d'ondes dont la position moyenne oscille au cours du temps, il faut nécessairement superposer des états $|\varphi_n\rangle$ différents (voir Complément G_V).

Références et conseils de lecture :

Dirac (1.13), § 34 ; Messiah (1.17), Chap. XII.

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE V

A_V : ÉTUDE DE QUELQUES EXEMPLES PHYSIQUES D'OSCILLATEURS HARMONIQUES	Montre, par quelques exemples choisis dans des domaines variés, l'importance de l'oscillateur harmonique quantique en physique ; semi-quantitatif et assez facile ; conseillé en première lecture.
B_V : ÉTUDE DES ÉTATS STATIONNAIRES EN REPRÉSENTATION $\{\|\mathbf{r}\rangle\}$. POLYNÔMES D'HERMITE.	Etude technique des fonctions d'onde stationnaires de l'oscillateur harmonique ; destiné à servir de référence.
C_V : RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION AUX VALEURS PROPRES DE L'OSCILLATEUR HARMONIQUE PAR LA MÉTHODE POLYNOMIALE	Autre méthode permettant de retrouver les résultats du Chapitre V ; montre le lien entre la quantification de l'énergie et le comportement des fonctions d'onde à l'infini ; difficulté moyenne.
D_V : ÉTUDE DES ÉTATS STATIONNAIRES EN REPRÉSENTATION $\{\|\mathbf{p}\rangle\}$	Montre que, dans un état stationnaire de l'oscillateur harmonique, la distribution de probabilité de l'impulstion a même forme que celle de la position ; assez facile.
E_V : L'OSCILLATEUR HARMONIQUE ISOTROPE À TROIS DIMENSIONS	Généralisation à trois dimensions des résultats du Chapitre V ; conseillé en première lecture car facile et important physiquement.
F_V : OSCILLATEUR HARMONIQUE CHARGÉ PLACÉ DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE UNIFORME	Application directe et simple (sauf le § 3, qui utilise l'opérateur translation introduit dans le Complément E_{II}) des résultats du Chapitre V ; conseillé en première lecture.
G_V : ÉTATS COHÉRENTS "QUASI CLASSIQUES" DE L'OSCILLATEUR HARMONIQUE	Etude détaillée des états "quasi classiques" de l'oscillateur harmonique, qui permettent de faire le lien entre mécanique quantique et mécanique classique ; important par ses applications en théorie quantique du rayonnement (Chapitre XIX) ; difficulté moyenne, peut être sauté en première lecture.
H_V : MODES PROPRES DE VIBRATION DE DEUX OSCILLATEURS HARMONIQUES COUPLÉS	Etude, dans le cas très simple de deux oscillateurs harmoniques couplés, des modes propres de vibration d'un système physique ; conseillé, car facile et important physiquement.

J_V : MODES DE VIBRATION D'UNE CHAÎNE LINÉAIRE D'OSCILLATEURS HARMONIQUES COUPLÉS ; PHONONS **K_V : MODES DE VIBRATION D'UN SYSTÈME PHYSIQUE CONTINU. APPLICATION AU RAYONNEMENT ; PHOTONS**	J_V, K_V : introduction, dans le cadre de modèles simplifiés, de notions particulièrement importantes en physique ; assez difficiles (niveau troisième cycle), peuvent être réservés pour une étude ultérieure. J_V : recherche des modes propres de vibration d'une chaîne linéaire d'oscillateurs couplés, ce qui conduit à la notion de phonon, fondamentale en physique des solides. K_V : modes propres de vibration dans le cas d'un système continu ; permet de comprendre simplement la façon dont s'introduisent les photons dans l'étude quantique du champ électromagnétique.
L_V : OSCILLATEUR HARMONIQUE À UNE DIMENSION EN ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE À LA TEMPÉRATURE T	Application de l'opérateur densité (introduit dans le Complément E_{III}) à un oscillateur harmonique en équilibre thermodynamique ; important du point de vue physique, mais nécecssite la conaissance du contenu de E_{III}.
M_V : EXERCICES	

Complément A_V

Etude de quelques exemples physiques d'oscillateurs harmoniques

Nous avons mentionné dans l'introduction du Chapitre V que les résultats obtenus lors de l'étude de l'oscillateur harmonique sont applicables en physique à de nombreux cas, notamment celui des petites oscillations d'un système autour d'une position d'équilibre stable (où son énergie potentielle est minimale). Le but de ce complément est de décrire quelques exemples de telles oscillations et de montrer leur importance physique : vibration des noyaux d'une molécule diatomique ou d'un réseau cristallin, oscillations de torsion dans une molécule, mouvement d'un muon μ^- à l'intérieur d'un noyau lourd. Il n'est évidemment pas question ici d'entrer dans le détail des phénomènes, et nous nous contenterons d'une discussion simple et qualitative.

1. Vibration des noyaux d'une molécule diatomique

1-a. Energie d'interaction entre deux atomes

La formation d'une molécule à partir de deux atomes neutres est due au fait que l'énergie potentielle d'interaction $V(r)$ de ces deux atomes (où r est la distance qui les sépare) présente un minimum. La Figure 1 représente l'allure de $V(r)$. Lorsque r est très grand, les deux atomes n'interagissent pas et $V(r)$ tend vers une constante que nous prendrons pour origine des énergies. Puis, quand r décroît, $V(r)$ varie approximativement en $-1/r^6$: les forces attractives correspondantes sont les forces de Van der Waals (que nous étudierons dans le Complément C_{XI}). Quand

r est devenu suffisamment petit pour que les fonctions d'onde électroniques des deux atomes se recouvrent, $V(r)$ décroît plus vite, passe par un minimum pour $r = r_e$, puis croît et devient très grand lorsque r tend vers zéro.

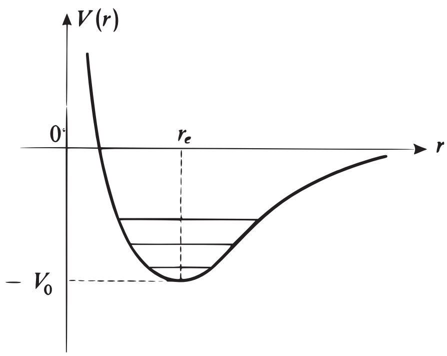


FIGURE *1 – Allure du potentiel d'interaction entre deux atomes qui peuvent former une molécule stable : classiquement, V_0 est l'énergie de dissociation de la molécule, r_e la distance entre les deux noyaux dans la position d'équilibre. En mécanique quantique, on obtient des niveaux de vibration (traits horizontaux dans le puits) dont les énergies sont toutes supérieures à $-V_0$.*

Le minimum de $V(r)$ est responsable du phénomène de liaison chimique entre les deux atomes : nous avons déjà indiqué dans le § C-2-c du Chapitre IV (en prenant pour exemple la molécule H_2^+) qu'un tel abaissement d'énergie a pour origine un phénomène de délocalisation des états électroniques (résonance quantique) qui permet aux électrons de bénéficier de l'attraction des deux noyaux. La remontée rapide de $V(r)$ aux faibles distances est due à la répulsion des noyaux.

Si les noyaux étaient des particules classiques, ils auraient des positions d'équilibre stables distantes de $r = r_e$. La profondeur V_0 du puits de potentiel pour $r = r_e$ est appelée classiquement énergie de dissociation de la molécule : c'est en effet l'énergie qu'il faut fournir aux deux atomes pour les éloigner l'un de l'autre. Plus V_0 est grand, plus la molécule est stable.

La détermination théorique et expérimentale de la courbe de la Figure 1 est un problème très important de physique atomique et moléculaire. Nous allons voir que l'étude des vibrations des noyaux permet d'obtenir certains renseignements sur cette courbe.

Remarque : (approximation de Born-Oppenheimer)

Le problème posé par la description quantique d'une molécule diatomique est en fait très complexe : il s'agit de trouver les états stationnaires d'un ensemble de particules, les noyaux et les électrons, interagissant les unes avec les autres. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger d'un tel système est en général impossible. Une simplification importante apparaît cependant car la masse des électrons est petite devant celle des noyaux, ce qui entraîne que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux. Il s'ensuit que l'on peut, en première approximation, étudier séparément les deux mouvements. On commence par déterminer le mouvement des électrons pour une valeur fixe de la distance r entre les deux noyaux ; on obtient ainsi une série d'états stationnaires pour le système électronique, d'énergies $E_1(r)$, $E_2(r)$... Prenons alors l'état fondamental du système électronique, d'énergie $E_1(r)$; lorsque r varie à cause du mouvement des noyaux le système électronique reste toujours, pour chaque valeur de r, dans l'état fondamental, ce qui signifie que sa fonction d'onde s'adapte instantanément à tout

changement de r : on dit que les électrons, très mobiles, suivent "adiabatiquement" le mouvement des noyaux. Lorsqu'on veut étudier ensuite ce mouvement, l'énergie électronique $E_1(r)$ joue le rôle d'une énergie potentielle d'interaction entre ces deux noyaux, qui dépend de leur distance mutuelle r, et qui vient s'ajouter à leur répulsion électrostatique $Z_1 Z_2\ e^2/r$ (Z_1, et Z_2 sont les numéros atomiques des deux noyaux ; on a posé $e^2 = q^2/4\pi\varepsilon_0$, où q est la charge de l'électron). L'énergie potentielle totale $V(r)$ du système des deux noyaux, qui permet de déterminer leur mouvement, est donc pratiquement :

$$V(r) = E_1(r) + \frac{Z_1 Z_2\ e^2}{r} \tag{1}$$

C'est cette fonction que représente la Figure 1.

1-b. Mouvement des noyaux

α. Séparation des mouvements de rotation et de vibration

Nous sommes donc ramenés au problème du mouvement de deux particules de masses m_1 et m_2, interagissant par l'intermédiaire du potentiel $V(r)$ de la Figure 1, qui ne dépend que de leur distance. Le problème est encore compliqué du fait de l'existence de plusieurs degrés de liberté : vibration (variation de r) et rotation (variation des angles polaires θ et φ repérant la direction de l'axe de la molécule). Ces degrés de liberté sont d'ailleurs couplés : lorsque la molécule vibre, son moment d'inertie change par suite de la variation de r, et l'énergie de rotation est modifiée.

Si l'on se limite aux vibrations de faible amplitude, on peut montrer que le couplage entre degrés de liberté de vibration et de rotation est négligeable car le moment d'inertie varie peu en valeur relative au cours de la vibration. On est alors ramené (comme nous le verrons en détail dans le Complément F_{VII}) à deux problèmes indépendants : en premier lieu, l'étude de la rotation d'une "haltère" constituée[1] de deux masses m_1 et m_2 séparées par une distance fixe r_e ; ensuite, un problème à une dimension (r est la seule variable de ce problème) relatif à une particule fictive dont la masse m serait égale à la masse réduite de m_1 et m_2 (*cf.* Chap. VII, § B) :

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2}$$

et qui se déplacerait dans le potentiel $V(r)$ de la Figure 1. Il faut alors résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + V(r)\right]\varphi(r) = E\ \varphi(r) \tag{3}$$

Nous nous concentrerons ici sur ce dernier problème.

β. Niveaux de vibration

Si l'on se limite à des oscillations de faible amplitude, on peut effectuer un développement limité de $V(r)$ au voisinage de son minimum en $r = r_e$:

$$V(r) = -V_0 + \frac{1}{2}V''(r_e)(r - r_e)^2 + \frac{1}{6}V'''(r_e)(r - r_e)^3 + ... \tag{4}$$

1. L'étude quantique de ce système (appelé encore "rotateur rigide") sera effectuée dans le Complément C_{VI}, une fois que nous aurons introduit le moment cinétique.

La discussion du § A-2 du Chapitre V montre que, si l'on néglige les termes d'ordre supérieur à deux dans l'expression (4), on est ramené à l'équation d'un oscillateur harmonique à une dimension, centré autour de $r = r_e$, et de pulsation :

$$\omega = \sqrt{\frac{V''(r_e)}{m}} \tag{5}$$

Les niveaux de vibration $|\varphi_v\rangle$, repérés par des traits horizontaux sur la Figure 1, ont donc pour énergie :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - V_0 \tag{6}$$

où $v = 0, 1, 2, ...$ (on utilise la notation v plutôt que n dans l'étude des vibrations moléculaires).

D'après la discussion du § D-3 du Chapitre V, la valeur moyenne $\langle R\rangle$ de la distance entre les deux noyaux oscille autour de r_e avec une fréquence $\omega/2\pi$ qui apparaît donc comme la fréquence de vibration de la molécule.

Remarques:

(*i*) Même dans l'état fondamental, la fonction d'onde d'un oscillateur harmonique a une extension finie de l'ordre de $\sqrt{\hbar/2m\omega}$ (*cf.* § D-2 du Chapitre V). La distance entre les deux noyaux de la molécule dans l'état fondamental de vibration n'est donc pas définie à mieux que $\sqrt{\hbar/2m\omega}$. Une condition importante pour que les degrés de liberté de vibration et de rotation soient découplés est donc que :

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \ll r_e \tag{7}$$

(*ii*) La masse réduite m étant connue, la mesure de ω donne, d'après (5), la dérivée seconde $V''(r_e)$. Lorsque le nombre quantique v croît, on ne peut plus négliger les termes en $(r - r_e)^3$ dans l'expression (4) (c'est-à-dire l'écart du puits de potentiel par rapport à une forme parabolique). L'oscillateur devient alors anharmonique. On trouve, en étudiant l'effet du terme en $(r - r_e)^3$ de (4) par la théorie des perturbations (nous le ferons dans le Complément A_{XI}), que la séparation $E_{v+1} - E_v$ entre deux niveaux consécutifs n'est plus la même pour les grandes et pour les faibles valeurs de v. L'étude des variations de $E_{v+1} - E_v$ en fonction de v permet donc d'atteindre le coefficient $V'''(r_e)$ du terme en $(r - r_e)^3$. On comprend ainsi comment, par l'étude des fréquences de vibration moléculaire, on peut préciser la forme de la courbe $V(r)$ au voisinage de son minimum.

γ. *Ordre de grandeur des fréquences de vibration*

Il est d'usage d'exprimer les fréquences des vibrations moléculaires en cm^{-1}, c'est-à-dire en donnant l'inverse de la longueur d'onde λ (exprimée en cm) d'une radiation électromagnétique de même fréquence ν. Rappelons que 1 cm^{-1} correspond à une fréquence de 3.10^{10} Hertz et à une énergie de 1,24 10^{-4} eV.

Les valeurs des diverses fréquences de vibration des molécules diatomiques sont comprises entre quelques dizaines et quelques milliers de cm^{-1}. Les longueurs d'onde correspondantes vont donc de quelques microns à quelques centaines de microns et tombent par suite dans le domaine de l'infrarouge.

On voit sur la formule (5) que ω est d'autant plus grand que m est plus petit et que $V''(r_e)$ est plus grand, c'est-à-dire que la courbure du puits de potentiel en $r = r_e$ est plus grande. Comme r_e est toujours du même ordre de grandeur (quelques Å), $V''(r_e)$ croît avec la profondeur V_0 du puits : ω est donc une fonction croissante de la stabilité chimique. Illustrons les considérations précédentes sur quelques exemples concrets.

Les fréquences de vibration des molécules d'hydrogène et de deutérium (H_2 et D_2) valent respectivement (compte non tenu des corrections d'anharmonicité) :

$$\begin{aligned} \nu_{H_2} &= 4\ 401\ \text{cm}^{-1} \\ \nu_{D_2} &= 3\ 112\ \text{cm}^{-1} \end{aligned} \tag{8}$$

La courbe $V(r)$ est la même dans les deux cas : la liaison chimique entre les deux atomes ne dépend en effet que de l'atmosphère électronique. Par contre, la masse réduite de H_2 est deux fois plus faible que celle de D_2. On doit donc avoir, d'après (5), $\nu_{H_2} = \sqrt{2}\ \nu_{D_2}$. C'est bien ce que l'on constate sur les valeurs expérimentales (8).

Considérons maintenant un exemple de deux molécules ayant à peu près la même masse réduite, mais des stabilités chimiques nettement différentes. La molécule ^{79}Br ^{85}Rb est stable chimiquement (liaison entre un halogène et un alcalin) ; elle a une fréquence de vibration de 181 cm^{-1}. Des molécules ^{84}Kr^{85}Rb ont pu être observées récemment dans des expériences de pompage optique. Leur stabilité chimique est beaucoup plus faible puisque le krypton, qui est un gaz rare, est pratiquement inerte du point de vue chimique (en fait la cohésion de la molécule est due aux seules forces de Van der Waals). On trouve pour ces molécules une fréquence de vibration de l'ordre de 13 cm^{-1}. La différence considérable avec le chiffre précédent reflète uniquement la différence de stabilité chimique entre les deux types de molécules, puisque les masses réduites sont pratiquement les mêmes à quelques pour cent près.

1-c. Manifestations expérimentales de la vibration des noyaux

Il nous reste à expliquer comment la vibration des noyaux se manifeste expérimentalement, en particulier lors de l'interaction de la molécule avec une onde électromagnétique.

α. *Absorption et émission infrarouge*

Supposons d'abord la molécule hétéropolaire, c'est-à-dire constituée de deux atomes différents. Comme les électrons sont attirés par l'atome le plus électronégatif, la molécule a en général un moment dipolaire permanent $D(r)$ qui dépend de la distance r entre les deux noyaux. Développons $D(r)$ au voisinage de la position d'équilibre $r = r_e$:

$$D(r) = d_0 + d_1(r - r_e) + ... \tag{9}$$

d_0 et d_1 étant des constantes réelles.

Lorsque la molécule est dans une superposition linéaire $|\psi(t)\rangle$ de plusieurs états stationnaires de vibration $|\varphi_v\rangle$, la valeur moyenne $\langle\psi(t)|D(R)|\psi(t)\rangle$ de son moment dipolaire électrique oscille autour de la valeur d_0 avec la fréquence $\omega/2\pi$. Le terme oscillant provient de la valeur moyenne du terme $d_1(R - r_e)$ de (9) ($R - r_e$ joue le même röle dans notre problème que l'observable X de l'oscillateur harmonique étudiée au § D-3 du Chapitre V). Or $(R - r_e)$ n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre deux états $|\varphi_v\rangle$ et $|\varphi_{v'}\rangle$ tels que $v - v' = \pm 1$. Cette règle de sélection

permet de comprendre pourquoi une seule fréquence de Bohr $\omega/2\pi$ apparaît dans le mouvement de $\langle D(R)\rangle(t)$ [les fréquences harmoniques apparaissent évidemment lorsqu'on tient compte de l'anharmonicité du potentiel et des termes d'ordre supérieur dans le développement (9) ; elles ont toutefois une intensité considérablement plus faible].

Cette vibration du moment dipolaire électrique permet de comprendre comment la molécule est couplée au champ électromagnétique et peut, par suite, absorber ou émettre du rayonnement de fréquence v. En termes de photons, la molécule peut absorber un photon d'énergie hv et passer de l'état $|\varphi_v\rangle$ à l'état $|\varphi_{v+1}\rangle$ (Fig. 2-a), ou au contraire émettre un photon hv en passant de $|\varphi_v\rangle$ à $|\varphi_{v-1}\rangle$ (Fig. 2-b).

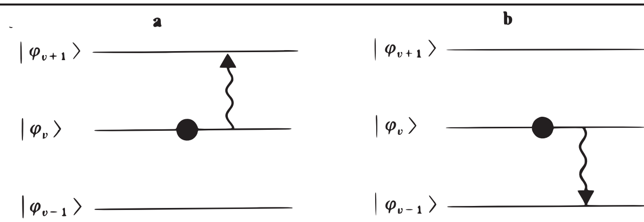


FIGURE 2 – *Absorption (fig. a) ou émission (fig. b) d'un photon par une molécule hétéropolaire passant de l'état de vibration $|\varphi_v\rangle$ à l'état $|\varphi_{v+1}\rangle$ ou $|\varphi_{v-1}\rangle$.*

β. *Effet Raman*

Considérons maintenant une molécule homopolaire, c'est-à-dire constituée de deux atomes identiques. Le moment dipolaire électrique permanent est alors nul par raison de symétrie, quel que soit r, et la molécule est "inactive" en infrarouge.

Imaginons que l'on envoie sur la molécule une onde optique de fréquence $\Omega/2\pi$. Une telle fréquence, beaucoup plus élevée que celles dont il a été question jusqu'ici, est capable d'exciter le cortège électronique de la molécule ; sous l'effet de l'onde optique, les électrons vont effectuer un mouvement forcé et réémettre dans tout l'espace un rayonnement de même fréquence. C'est le phénomène bien connu de diffusion moléculaire de la lumière (diffusion Rayleigh)[2]. Quels sont les phénomènes nouveaux qui se produisent lorsque la molécule vibre ?

On peut expliquer qualitativement ce qui se passe de la façon suivante. La susceptibilité électronique[3] de la molécule est en général une fonction de la distance r entre les deux noyaux. Quand r varie (rappelons que cette variation est lente vis-à-vis du mouvement des électrons), l'amplitude du dipôle électrique induit, qui vibre à la fréquence $\Omega/2\pi$, va varier. La dépendance temporelle du moment dipolaire est

2. Dans le Complément A_{XIII}, nous étudierons par la mécanique quantique le mouvement forcé des électrons d'un atome sous l'effet d'une irradiation lumineuse.

3. Sous l'effet du champs $\mathbf{E}_0 \, e^{i\Omega t}$ de l'onde optique incidente, l'atmosphère électronique de la molécule acquiert un moment dipolaire induit $\mathbf{D}$ donné par :

$$\mathbf{D} = \chi(\Omega)\mathbf{E}_0 \, e^{i\Omega t}$$

$\chi(\Omega)$ est par définition la susceptibilité électronique de la molécule. Le point important ici est que χ dépend de la distance entre noyaux r.

donc celle d'une sinusoïde de fréquence $\Omega/2\pi$ dont l'amplitude est modulée à la fréquence de vibration moléculaire $\omega/2\pi$, beaucoup plus faible (Fig. 3). La répartition

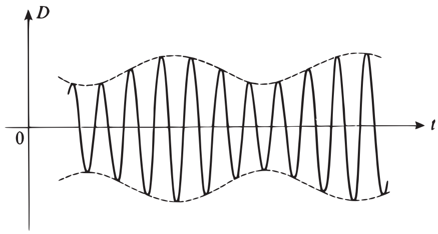


FIGURE *3 – La vibration d'une molécule module l'amplitude du dipôle électrique oscillant induit par une onde lumineuse incidente.*

en fréquences de la lumière émise par la molécule est donnée par la transformée de Fourier du mouvement du dipôle électrique représenté sur la Figure 3. On trouve aisément (Fig. 4) qu'il existe une raie centrale de fréquence $\Omega/2\pi$ (diffusion Rayleigh) et deux raies latérales dont l'une a pour fréquence $(\Omega - \omega)/2\pi$ (diffusion Raman Stokes), et l'autre $(\Omega + \omega)/2\pi$ (diffusion Raman anti-Stokes).

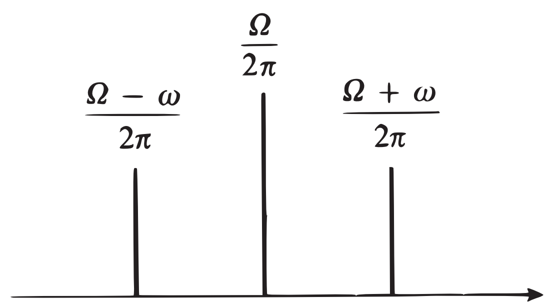


FIGURE *4 – Spectre des oscillations représentées sur la Figure 3. En plus de la raie centrale, de même fréquence que l'onde lumineuse incidente (raie Rayleigh), il apparaît deux raies déplacées (raies Raman Stokes et anti-Stokes) ; l'écart à la raie centrale est égal à la fréquence de vibration de la molécule.*

L'interprétation de ces différentes raies en termes de photons est très simple. Considérons un photon optique d'énergie $\hbar\Omega$ arrivant sur la molécule qui se trouve dans l'état $|\varphi_v\rangle$ (Fig. 5-a). Si, au cours de la diffusion, la molécule ne change pas de niveau de vibration, il s'agit d'une diffusion élastique : à cause de la conservation de l'énergie, le photon diffusé a la même énergie que le photon incident (Fig. 5-b ; raie Rayleigh). La molécule peut aussi passer, au cours de la diffusion, du niveau $|\varphi_v\rangle$ au niveau $|\varphi_{v+1}\rangle$. Le gain d'énergie $\hbar\omega$ pour la molécule se fait aux dépens du photon diffusé qui a donc une énergie $\hbar(\Omega - \omega)$ (Fig. 5-c) : il s'agit alors d'une diffusion inélastique (raie Raman Stokes). Enfin la molécule peut passer de l'état $|\varphi_v\rangle$ à l'état $|\varphi_{v-1}\rangle$ et le photon diffusé a une énergie $\hbar(\Omega+\omega)$ (Fig. 5-d ; raie Raman anti-Stokes).

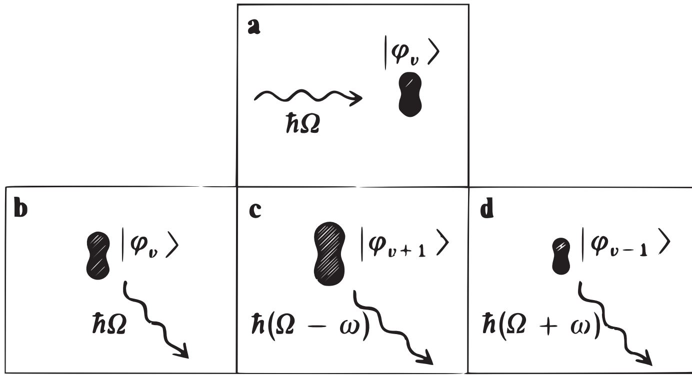


FIGURE 5 – *Représentation schématique de la diffusion d'un photon d'énergie $\hbar\Omega$ par une molécule initialement dans l'état de vibration $|\varphi_v\rangle$ (fig. a) : diffusion Rayleigh sans changement de l'état de vibration (fig. b), diffusion Raman Stokes ou anti-Stokes avec passage de la molécule de l'état $|\varphi_v\rangle$ à l'état $|\varphi_{v+1}\rangle$ (fig. c) ou $|\varphi_{v-1}\rangle$ (fig. d).*

Remarques:

(*i*) On peut également observer l'effet Raman sur des molécules hétéropolaires.

(*ii*) L'effet Raman a reçu récemment un regain d'intérêt par suite de l'apparition des sources laser. En plaçant dans la cavité d'un laser oscillant à la fréquence $\Omega/2\pi$ une cuve remplie d'une substance active du point de vue Raman, on peut, dans certains cas, obtenir une amplification (effet Raman stimulé), et donc une oscillation laser à la fréquence $(\Omega-\omega)/2\pi$ où ω est la fréquence de vibration des molécules contenues dans la cuve (laser Raman). En variant cette substance, on peut ainsi faire varier à volonté la fréquence d'oscillation du laser.

(*iii*) L'étude des spectres Raman et infrarouge des molécules est précieuse en chimie car elle permet d'identifier les différentes liaisons existant dans une molécule complexe. Par exemple, la fréquence de vibration d'un groupement de deux atomes de carbone n'est pas la même suivant qu'il s'agit d'une liaison chimique simple, double, ou triple.

2. Vibration des noyaux dans un cristal

2-a. Modèle d'Einstein

Un cristal est constitué par un ensemble d'atomes (ou d'ions) régulièrement répartis dans l'espace aux nœuds d'un réseau périodique. Prenons pour simplifier un modèle à une dimension où nous considérons une chaîne linéaire d'atomes.

La position moyenne du noyau du $q$ème atome est :

$$x_q^0 = q\, d \tag{10}$$

où d est le pas du réseau (de l'ordre de quelques Å). Soit $U(x_1,\ x_2,\ ...,\ x_q,\ ...)$ l'énergie potentielle de l'ensemble des noyaux du cristal, qui dépend de leurs posi-

tions $x_1,\ x_2,\ ...,\ x_q$... Si $x_q - x_q^0$ n'est pas trop grand, c'est-à-dire si chaque noyau n'est pas trop éloigné de sa position d'équilibre, $U(x_1,\ x_2,\ ...,\ x_q...)$ a dans certains cas la forme simple suivante :

$$U(x_1,\ x_2,\ ...,\ x_q,\ ...) \simeq U_0 + \sum_q \frac{1}{2}(x_q - x_q^0)^2 U_0'' + ... \tag{11}$$

où U_0 et U_0'' sont des constantes réelles (avec $U_0'' > 0$). L'absence de termes linéaires en $x_q - x_q^0$ traduit le fait que x_q^0 est une position d'équilibre stable pour le noyau (q), où U est minimal. Si l'on ajoute à (11) l'énergie cinétique totale :

$$T = \sum_q \frac{p_q^2}{2m} \tag{12}$$

où p_q est l'impulsion du noyau (q) de masse m, l'hamiltonien total H du système est, à la constante U_0 près, une somme d'hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques à une dimension relatifs à chaque noyau (q) :

$$H = U_0 + \sum_q \left[\frac{p_q^2}{2m} + \frac{1}{2}(x_q - x_q^0)^2 U_0'' \right] \tag{13}$$

Par suite, dans ce modèle simplifié dû à Einstein, chaque noyau vibre autour de sa position d'équilibre indépendamment de ses voisins, avec une pulsation :

$$\omega = \sqrt{\frac{U_0''}{m}} \tag{14}$$

Comme dans le cas de la molécule diatomique, ω est d'autant plus grand que m est plus petit et que la courbure du potentiel qui attire le noyau vers sa position d'équilibre est plus grande.

Remarque:

Dans le modèle simple que nous venons d'exposer, chaque noyau vibre indépendamment des autres. Ceci provient du fait que le potentiel U proposé ne contient pas de termes dépendant à la fois de plusieurs des variables x_q, qui traduiraient des interactions entre les divers noyaux. Le modèle n'est pas réaliste car de telles interactions existent effectivement. Nous présenterons dans le Complément J_V un modèle plus élaboré où l'on tient compte du couplage entre chaque noyau et ses deux plus proches voisins. Nous verrons que l'on peut encore, dans cet autre modèle, mettre l'hamiltonien du système total sous la forme d'une somme d'hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques indépendants.

2-b. Caractère quantique des vibrations cristallines

Bien que très schématique, le modèle d'Einstein permet de comprendre un certain nombre de phénomènes liés au caractère quantique des vibrations cristallines. Le comportement aux basses températures de la chaleur spécifique à volume constant, qui serait incompréhensible en mécanique classique, sera décrit dans le

Complément L_V, à propos de l'étude des propriétés d'un oscillateur harmonique en équilibre thermodynamique. Nous nous attacherons ici à discuter un effet spectaculaire lié à l'extension finie des fonctions d'onde associées, dans l'état fondamental, à la position de chaque atome.

A la pression atmosphérique et au zéro absolu, toutes les substances sont solides, sauf l'hélium. Il est nécessaire, pour solidifier l'hélium, d'appliquer une pression de 25 atmosphères au moins. Peut-on expliquer qualitativement cette particularité ?

Essayons tout d'abord de comprendre le phénomène de fusion d'une substance ordinaire. Au zéro absolu, les atomes sont pratiquement localisés à leur position d'équilibre ; l'extension de leurs fonctions d'onde autour des x_q^0 est donnée par [*cf.* formule (D-5a) du Chapitre V] :

$$\Delta X \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} = \left[\frac{\hbar^2}{4mU_0''}\right]^{1/4} \tag{15}$$

[on a utilisé l'expression (14) de ω], ΔX est en général très petit. Lorsqu'on chauffe le cristal, les noyaux gagnent des niveaux de vibration de plus en plus élevés : en langage classique, ils vibrent avec une amplitude de plus en plus grande ; en langage quantique, l'extension de leur fonction d'onde croît [comme la racine carrée du nombre quantique de vibration ; voir formule (D-5a) du Chapitre V]. Quand cette extension n'est plus négligeable devant la distance interatomique d, le cristal fond (voir le § 4-c du Complément L_V, où ce phénomène est étudié de façon plus quantitative).

L'impossibilité de solidifier l'hélium à la pression ordinaire correspond au fait que, même au zéro absolu, l'extension de la fonction d'onde donnée par (15) n'est pas négligeable devant d. Ceci provient de la faible masse de l'hélium et de son affinité chimique très faible (la courbure U_0'' du potentiel au voisinage de chaque minimum est très faible, car les puits de potentiel sont très peu profonds). Ces deux facteurs jouent dans le même sens, dans la formule (15), pour donner une grande extension ΔX. Une augmentation de pression a pour effet de faire croître U_0'', donc ω, et par suite de diminuer ΔX ; ceci est dû au fait que, à haute pression, chaque atome d'hélium est "coincé" entre ses voisins : le minimum de potentiel est d'autant plus aigu (U_0'' est d'autant plus grand) que la distance moyenne entre ces voisins est plus faible, c'est-à-dire que la pression est plus élevée. On comprend donc comment une augmentation de pression permet de solidifier l'hélium.

3. Oscillations de torsion d'une molécule : exemple de l'éthylène

3-a. Structure de la molécule d'éthylène C_2H_4

La structure de la molécule C_2H_4 est bien connue : les six atomes de la molécule sont dans un même plan (Fig. 6) et les angles entre les différentes liaisons C – H et C – C sont voisins de 120°.

Imaginons maintenant que, sans changer la position relative des liaisons partant de chaque atome de carbone, on tourne autour de l'axe C – C l'un des groupements CH_2 par rapport à l'autre d'un angle α. La Figure 7 représente la molécule vue le long de l'axe C – C : les liaisons C – H d'un groupement CH_2 sont dessi-

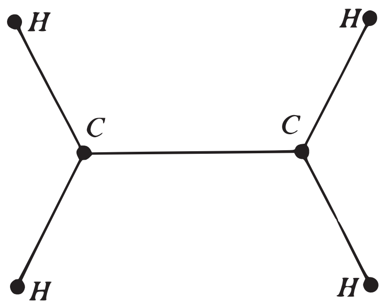


FIGURE 6 – *Structure plane de la molécule d'éthylène.*

nées en traits pleins, celles de l'autre en pointillés. Comment varie avec α l'énergie potentielle $V(\alpha)$ de la molécule ?

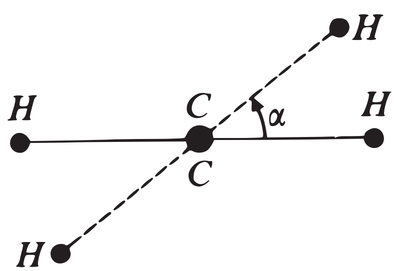


FIGURE 7 – *Torsion de la molécule d'éthylène (vue le long de l'axe* C – C*) : un des groupements* CH_2 *a tourné par rapport à l'autre d'un angle* α *autour de l'axe* C – C.

Comme la structure stable de la molécule est plane, l'angle $\alpha = 0$ doit correspondre à un minimum de $V(\alpha)$. Il est clair d'autre part que $\alpha = \pi$ correspond à un autre minimum de $V(\alpha)$, puisque les deux structures associées $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi$ sont indiscernables. L'allure de $V(\alpha)$ est donc celle qui est représentée sur la Figure 8 [on fait varier α de $-\pi/2$ à $3\pi/2$; $V(0)$ est pris pour origine des énergies].

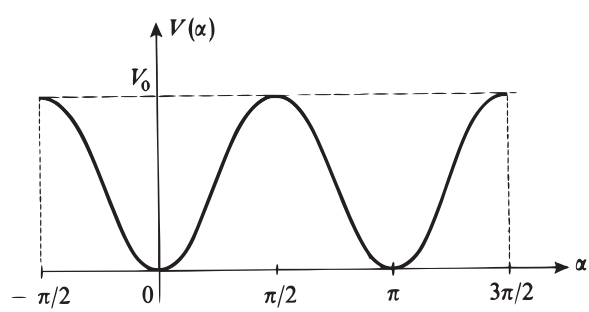


FIGURE 8 – *L'énergie potentielle de la molécule dépend de l'angle* α *de torsion ;* $V(\alpha)$ *est minimal pour* $\alpha = 0$ *et* $\alpha = \pi$ *(structures planes).*

Les deux positions stables $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi$ sont séparées par une barrière de potentiel de hauteur V_0. On approxime souvent le potentiel de la Figure 8 par la formule simple :

$$V(\alpha) = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 2\alpha) \tag{16}$$

Remarque:

La mécanique quantique permet d'interpréter toutes les caractéristiques de la molécule C_2H_4 que nous venons d'énoncer. Dans cette molécule, chaque atome de carbone a quatre électrons de valence. On trouve que trois de ces électrons (électrons σ) ont des fonctions d'onde ayant la symétrie de révolution autour de trois droites coplanaires faisant entre elles des angles de 120° et définissant les directions des liaisons chimiques (Fig. 6). Le recouvrement de ces fonctions d'onde avec celles des électrons des atomes voisins est alors important et c'est lui qui assure la stabilité des liaisons C – H et d'une partie de la liaison C – C (ce phénomène est appelé "hybridation sp^2" et sera étudié plus en détail dans le Complément E_{VII}). Le dernier électron de valence de chaque atome de carbone a une fonction d'onde (dite fonction d'onde π) ayant la symétrie de révolution autour d'une droite passant par C et perpendiculaire au plan défini par C et ses trois voisins. Le recouvrement des fonctions d'onde des deux électrons π est maximum, et par suite la stabilité chimique de la double liaison est la plus grande possible, lorsque les deux droites associées aux électrons π sont parallèles, c'est-à-dire lorsque les six atomes de la molécule sont dans un même plan. On explique ainsi la structure de la Figure 6.

$V(\alpha)$ pouvant être approximé par une parabole au voisinage de ses deux minimums, la molécule va effectuer autour de ses deux positions d'équilibre stables des oscillations de torsion que nous nous proposons maintenant d'étudier. Rappelons d'abord les équations classiques correspondantes.

3-b. Equations classiques du mouvement

Désignons par α_1 et α_2 les angles formés par les plans des deux groupements CH_2 avec un plan fixe passant par l'axe C – C (Fig. 9). L'angle de la Figure 7 est évidemment :

$$\alpha = \alpha_1 - \alpha_2 \tag{17}$$

Soit I le moment d'inertie d'un des groupements CH_2 par rapport à l'axe C – C. L'énergie potentielle ne dépendant que de $\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$, les équations de la dynamique appliquées à la rotation de chaque groupement s'écrivent :

$$\begin{cases} I\,\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha_1}{\mathrm{d}t^2} = -\dfrac{\partial}{\partial\alpha_1}V(\alpha_1 - \alpha_2) = -\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}V(\alpha) \\ I\,\dfrac{\mathrm{d}^2\alpha_2}{\mathrm{d}t^2} = -\dfrac{\partial}{\partial\alpha_2}V(\alpha_1 - \alpha_2) = +\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}V(\alpha) \end{cases} \tag{18}$$

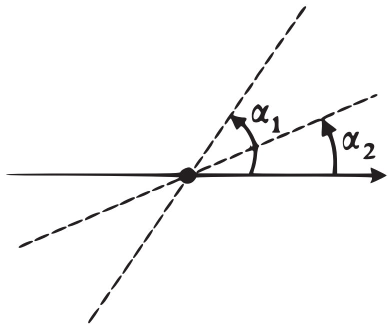


FIGURE 9 – *Pour écrire les équations du mouvement, on repère les plans des deux groupements CH_2 par les angles α_1 et α_2 qu'ils forment avec un plan fixe.*

En ajoutant et retranchant ces deux équations, on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(\alpha_1 + \alpha_2) = 0 \tag{19a}$$

$$I\ \frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2} = -2\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}V(\alpha) \tag{19b}$$

L'équation (19a) indique que, indépendamment des mouvements de torsion, l'ensemble de la molécule peut tourner librement autour de l'axe C − C des atomes de carbone : l'angle $(\alpha_1 + \alpha_2)/2$, qui repère le plan bissecteur des deux groupements CH_2, est une fonction linéaire du temps. L'équation (19b) décrit les mouvements de torsion (rotation d'un groupement par rapport à l'autre). Etudions ces mouvements au voisinage immédiat de l'une des positions d'équilibre stable, $\alpha = 0$. Développons l'expression (16) au voisinage de $\alpha = 0$:

$$V(\alpha) \simeq V_0\alpha^2 \tag{20}$$

En portant (20) dans (19b), on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2} + \frac{4V_0}{I}\alpha = 0 \tag{21}$$

On reconnaît en (21) l'équation d'un oscillateur harmonique à une dimension (α est la seule variable) de pulsation :

$$\omega_t = 2\sqrt{\frac{V_0}{I}} \tag{22}$$

Pour la molécule C_2H_4, ω_t est de l'ordre de 825 cm^{-1}.

3-c. Etude quantique

Au voisinage de ses deux positions d'équilibre $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi$, la molécule possède des "états de torsion", d'énergie quantifiée $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_t$ avec $n = 0, 1, 2, ...$ En première approximation, chaque niveau d'énergie $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_t$ est donc doublement dégénéré, puisqu'il lui correspond deux états $|\varphi_n\rangle$ et $|\varphi'_n\rangle$ dont

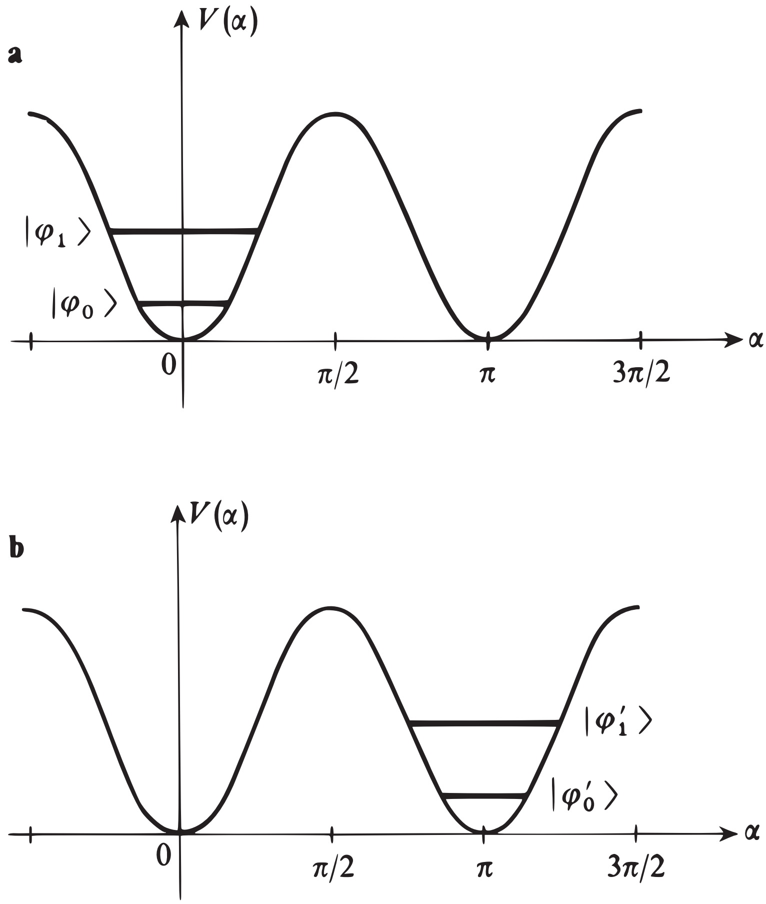


FIGURE *10 – Lorsqu'on néglige l'effet tunnel à travers les barrières de potentiel en $\alpha = \pi/2$ et $\alpha = 3\pi/2$, on peut trouver des états de torsion de la molécule localisés dans les puits centrés en $\alpha = 0$ (fig. a) et $\alpha = \pi$ (fig. b).*

les fonctions d'onde $\varphi_n(\alpha)$ et $\varphi'_n(\alpha)$ ne diffèrent que par le fait que l'une est centrée en $\alpha = 0$ et l'autre en $\alpha = \pi$ (Fig. 10-a et 10-b).

En fait, nous devons encore tenir compte d'un effet typiquement quantique qui est la traversée par effet tunnel de la barrière de potentiel séparant les deux minimums (Fig. 8). Nous avons déjà rencontré une situation de ce type dans le Complément G_{IV} à propos de l'inversion de la molécule NH_3. Des calculs analogues à ceux de ce dernier complément nous permettraient ici de montrer que la dégénérescence entre les deux états $|\varphi_n\rangle$ et $|\varphi'_n\rangle$ est levée par l'effet tunnel : il apparaît ainsi, pour chaque valeur de n, deux états stationnaires $|\psi_+^n\rangle$ et $|\psi_-^n\rangle$ (qui, en première approximation, sont les combinaisons linéaires symétrique et antisymétrique de $|\varphi_n\rangle$ et $|\varphi'_n\rangle$) séparés par une énergie $\hbar\delta_n$ d'autant plus grande que n est plus grand, c'est-à-dire que l'énergie initiale E_n est plus proche de V_0 (l'effet tunnel est alors plus important). Cependant, $\hbar\delta_n$ est toujours très petit devant la distance $\hbar\omega_t$, entre deux multiplicités adjacentes n et $n \pm 1$ (Fig. 11).

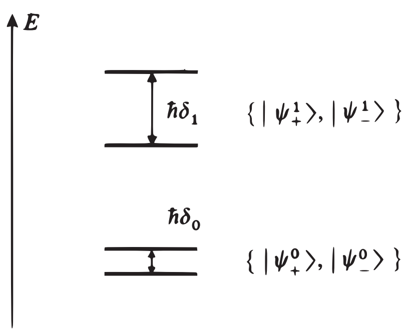


FIGURE *11 – L'effet tunnel lève la dégénérescence des niveaux d'énergie correspondant à la Figure 10, et ceci d'autant plus qu'on est plus proche du sommet de la barrière* ($\delta_1 > \delta_0$) ; $|\psi_+^0\rangle$, $|\psi_-^0\rangle$, $|\psi_+^1\rangle$, $|\psi_-^1\rangle$ *sont les nouveaux états stationnaires.*

Le mouvement prévu par la mécanique quantique pour la valeur moyenne de l'angle α est donc le suivant : oscillations rapides de fréquence ω_t autour de l'une des deux valeurs $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi$, auxquelles se superposent des oscillations beaucoup plus lentes entre $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi$, aux fréquences de Bohr $\delta_0/2\pi$, $\delta_1/2\pi$, $\delta_2/2\pi$...

Remarque:

Il existe bien sûr des niveaux dont l'énergie est supérieure à la hauteur maximale V_0 de la barrière de potentiel de la Figure 8. Ces niveaux correspondent à une énergie cinétique de rotation suffisamment grande pour que l'on puisse considérer l'un des groupements CH_2 comme tournant presque librement par rapport à l'autre (en étant toutefois freiné et accéléré périodiquement par le potentiel de la Figure 8).

La molécule d'éthane C_2H_6 a un comportement de ce type. Ici, l'absence d'électrons π dans cette molécule permet en effet une rotation beaucoup plus aisée d'un des groupements CH_3 par rapport à l'autre (la barrière de potentiel V_0 est beaucoup moins élevée) ; dans ce cas, le potentiel $V(\alpha)$, qui tend à s'opposer à la rotation libre d'un des groupements CH_3, a par raison de symétrie une période $2\pi/3$.

4. Atomes muoniques lourds

Le muon μ^- (quelquefois appelé, pour des raisons historiques, "méson μ") est une particule ayant les mêmes propriétés que l'électron, sauf que sa masse est 207 fois supérieure[4]. En particulier, il n'est pas sensible aux interactions fortes, et son couplage avec les noyaux est essentiellement électromagnétique. Un muon μ^- ralenti dans la matière peut être attiré par le champ coulombien d'un noyau atomique et former un état lié avec ce dernier. Le système ainsi constitué s'appelle un atome muonique.

4-a. Comparaison avec l'atome d'hydrogène

Nous étudierons dans le Chapitre VII (§ C) les états liés de deux particules de charges opposées, et en particulier ceux de l'atome d'hydrogène. Nous verrons que les résultats de la mécanique quantique concernant les énergies des états liés coïncident avec ceux du modèle de Bohr (Chap. VII, § C-2) ; de même, l'extension des fonctions d'onde décrivant ces états liés est de l'ordre du rayon des orbites de Bohr. Commençons donc par calculer, au moyen de ce modèle simple, les énergies et extensions des premiers états liés d'un muon μ^- dans le champ coulombien d'un noyau lourd comme le plomb ($Z = 82$, $A = 207$).

Si l'on traite le noyau comme infiniment lourd, la $n$ème orbite de Bohr a pour énergie :

$$E_n = -\frac{Z^2 m e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \tag{23}$$

où Z est le numéro atomique du noyau, $e^2 = q^2/4\pi\varepsilon_0$ (q étant la charge de l'électron), et m représente la masse de l'électron ou du muon suivant les cas. Lorsqu'on passe de l'hydrogène à l'atome muonique étudié ici, E_n est multipliée par un facteur $Z^2 m_\mu/m_e = (82)^2 \,.\, 207 = 1{,}4\,.\,10^6$. On en déduit que, pour l'atome muonique :

$$\begin{cases} E_1 = -19 \text{ MeV} \\ E_2 = -4{,}7 \text{ MeV} \end{cases} \tag{24}$$

Quant au rayon de la $n$ème orbite de Bohr, il est donné par :

$$r_n = -\frac{n^2\hbar^2}{Zme^2} \tag{25}$$

Pour l'hydrogène, $r_1 \simeq 0{,}5$ Å. Il faut ici diviser ce nombre par Zm_μ/m_e, ce qui donne :

$$\begin{cases} r_1 = 3 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \\ r_2 = 12 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \end{cases} \tag{26}$$

4. Le muon est instable : il se désintègre en un électron et deux neutrinos.

Dans le calcul qui précède, nous avons supposé implicitement le noyau ponctuel (dans le modèle de Bohr et la théorie présentée au Chapitre VII, § C, l'énergie potentielle est prise égale à $-Z\ e^2/r$). La petitesse des valeurs trouvées pour r_1 et r_2 [formules (26)] nous montre que ce point de vue n'est pas du tout valable pour un atome muonique lourd. En effet, le noyau de plomb a un rayon ρ_0 non négligeable, de l'ordre de $8{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm (rappelons que le rayon d'un noyau varie comme $A^{1/3}$). Le calcul qualitatif qui précède nous laisse donc penser que l'extension des fonctions d'onde du muon risque d'être inférieure à la dimension du noyau [5]. Par suite, il nous faut reprendre entièrement le problème et calculer d'abord le potentiel “vu” par le muon aussi bien à l'extérieur qu'à l'*intérieur* de la distribution de charge nucléaire.

4-b. L'atome muonique lourd considéré comme un oscillateur harmonique

Nous allons prendre un modèle grossier du noyau de plomb : nous supposerons sa charge répartie uniformément en volume dans une sphère de rayon $\rho_0 = 8{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm. Lorsque la distance r du muon au centre de cette sphère est supérieure à ρ_0, son énergie potentielle est donnée par :

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad \text{pour} \quad r \geq \rho_0 \tag{27}$$

Pour $r < \rho_0$, on peut calculer la force électrostatique agissant sur le muon par le théorème de Gauss ; elle est dirigée vers le centre de la sphère et a pour module :

$$Ze^2 \left(\frac{r}{\rho_0}\right)^3 \frac{1}{r^2} = \frac{Ze^2}{\rho_0^3} r \tag{28}$$

Cette force dérive de l'énergie potentielle :

$$V(r) = \frac{1}{2}\frac{Ze^2}{\rho_0^3} r^2 + C \quad \text{pour} \quad r \leq \rho_0 \tag{29}$$

La constante C est déterminée par la condition que les expressions (27) et (29) coïncident pour $r = \rho_0$:

$$C = -\frac{3}{2}\frac{Ze^2}{\rho_0} \tag{30}$$

La Figure 12 représente finalement l'énergie potentielle du muon en fonction de r.

A l'intérieur du noyau, le potentiel est parabolique. Les ordres de grandeur que nous avons calculés au § a précédent indiquent qu'il ne serait pas réaliste, pour l'état fondamental de l'atome muonique de plomb, de prendre un potentiel purement coulombien, car la fonction d'onde est plutôt concentrée dans la région où le potentiel est parabolique. Il est donc certainement préférable de considérer

5. Pour l'hydrogène, l'extension des fonctions d'onde, de l'ordre de l'angström, est environ 10^5 fois plus grande que les dimensions du proton, ce qui permet de considérer ce dernier comme ponctuel. La situation nouvelle que nous rencontrons ici résulte de plusieurs facteurs qui agissent dans le même sens : augmentation de m, augmentation de Z, qui se traduisent par une force électrostatique et un rayon nucléaire plus grands.

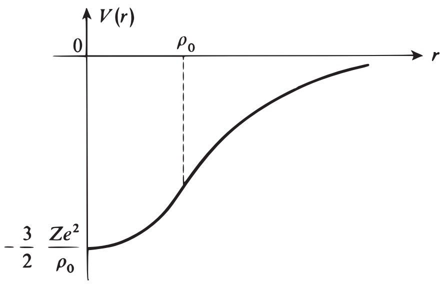


FIGURE *12 – Allure du potentiel $V(r)$ vu par un muon μ^- attiré par un noyau de rayon ρ_0 situé en $r = 0$. Lorsque $r < \rho_0$, la variation du potentiel est parabolique (si la densité de charge du noyau est uniforme) ; lorsque $r > \rho_0$, $V(r)$ varie en $1/r$ (loi de Coulomb).*

dans ce cas le muon comme "élastiquement lié" au noyau ; on a alors affaire à un oscillateur harmonique à trois dimensions (Complément E_V), de pulsation :

$$\omega = \sqrt{\frac{Ze^2}{m_\mu \rho_0^3}} \tag{31}$$

En fait nous allons voir que la fonction d'onde de l'état fondamental de cet oscillateur harmonique n'est pas nulle à l'extérieur du noyau, de sorte que l'approximation harmonique n'est pas parfaite non plus.

Remarque:

Il est amusant de constater que le système physique étudié ici présente beaucoup d'analogies avec le premier modèle atomique, proposé par J. J. Thomson. Ce physicien supposait en effet que la charge positive de l'atome était répartie dans une sphère dont le rayon était de l'ordre de quelques angströms et il imaginait que les électrons se déplaçaient dans le potentiel parabolique régnant à l'intérieur de cette distribution de charge (modèle de l'électron élastiquement lié). On sait depuis les expériences de Rutherford que le noyau est beaucoup plus petit et qu'un tel modèle ne correspond pas à la réalité pour les atomes.

4-c. Ordre de grandeur des énergies et de l'extension des fonctions d'onde

Si l'on porte dans l'expression (31) les valeurs numériques :

$Z = 82$ $\qquad c = 3 \cdot 10^8$ m/sec

$\dfrac{e^2}{\hbar c} \simeq \dfrac{1}{137}$ $\qquad m_\mu = 207\ \mathrm{m}_e = 1{,}86 \cdot 10^{-28}$ kg

$\hbar \simeq 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Joule . sec $\qquad \rho_0 = 8{,}5 \cdot 10^{-15}$ m

on trouve :

$$\omega \simeq 1{,}3 \cdot 10^{22} \text{ rad . sec}^{-1} \tag{32}$$

ce qui correspond à une énergie $\hbar\omega$ de l'ordre de :

$$\hbar\omega \simeq 8{,}4 \text{ MeV} \tag{33}$$

On peut comparer $\hbar\omega$ à la profondeur totale du puits $\dfrac{3}{2}\dfrac{Ze^2}{\rho_0}$, qui vaut :

$$\frac{3}{2}\frac{Ze^2}{\rho_0} \simeq 21 \text{ MeV} \tag{34}$$

On voit que $\hbar\omega$ est inférieur à cette profondeur, mais pas assez cependant pour que l'on puisse complètement négliger la partie non parabolique de $V(r)$.

De même, l'extension du niveau fondamental serait, si le puits était parfaitement parabolique, de l'ordre de :

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2m_\mu\omega}} \simeq 4{,}7 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \tag{35}$$

Les prédictions qualitatives du § 4-a précédent se trouvent donc confirmées : une partie importante de la fonction d'onde du muon se trouve à l'intérieur du noyau. On ne peut toutefois entièrement négliger ce qui se passe à l'extérieur.

Le calcul exact des énergies et des fonctions d'onde est donc plus compliqué que pour un simple oscillateur harmonique. Il faut résoudre l'équation de Schrödinger correspondant au potentiel de la Figure 12 (en tenant compte en plus du spin, des corrections relativistes...). On conçoit qu'un tel calcul soit important : l'étude de l'énergie des photons émis par un atome muonique lourd apporte en effet des renseignements sur la structure du noyau, par exemple sur la répartition réelle des charges dans le volume nucléaire.

Remarque:

Dans le cas des atomes ordinaires (électron au lieu de muon), on peut valablement négliger les effets de l'écart du potentiel par rapport à la loi $-Ze^2/r$. On peut cependant tenir compte de cet écart par la théorie des perturbations (*cf.* Chap. XI). Nous étudierons dans le Complément D_{XI} cet "effet de volume" du noyau sur les niveaux d'énergie atomiques.

Références et conseils de lecture :

Vibrations moléculaires : Karplus et Porter (12.1), Chap. 7 ; Pauling et Wilson (1.9), Chap. X ; Herzberg (12.4). Vol. I, Chap. III, § 1 ; Landau et Lifshitz (1.19), Chap. XI et XIII.

Effet Raman stimulé : Baldwin (15.19), § 5.2 ; voir aussi l'article de Schawlow (15.17).

Oscillations de torsion : Herzberg (12.4), Vol. II, Chap. II, § 5 d ; Kondratiev (11.6), § 37.

Modèle d'Einstein : Kittel (13.2), Chap. 6 ; Seitz (13.4), Chap. III ; Ziman (13.3), Chap. 2 ; voir aussi l'article de Bertman et Guyer (13.20).

Atomes muoniques : Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), § XIX-7 ; Weissenberg (16.19), § 4-2 ; voir aussi l'article de De Benedetti (11.21).

Complément B_V

Etude des états stationnaires en représentation $\{|x\rangle\}$. Polynômes d'Hermite

Nous nous proposons ici d'étudier, un peu plus en détail qu'au § C-2 du Chapitre V, les fonctions d'onde $\varphi_n(x) = \langle x|\varphi_n\rangle$ associées aux états stationnaires $|\varphi_n\rangle$ de l'oscillateur harmonique. Avant d'entreprendre cette étude, nous allons définir les polynômes d'Hermite et indiquer leurs principales propriétés.

1. Les polynômes d'Hermite

1-a. Définition et propriétés simples

Considérons la fonction gaussienne :

$$F(z) = \mathrm{e}^{-z^2} \tag{1}$$

représentée par la courbe en cloche de la Figure 1. Les dérivées successives de F sont données par :

$$F(z) = -2z\ \mathrm{e}^{-z^2} \tag{2}$$

$$F''(z) = (4z^2 - 2)\ \mathrm{e}^{-z^2} \tag{3}$$

De manière générale, montrons que la dérivée d'ordre n, $F^{(n)}(z)$, peut s'écrire :

$$F^{(n)}(z) = (-1)^n\, H_n(z)\ \mathrm{e}^{-z^2} \tag{4}$$

où $H_n(z)$ est un polynôme en z de degré n. La démonstration se fait par récurrence. La propriété précédente est vraie pour $n = 1$ et $n = 2$ [*cf.* équations (2) et (3)]. Supposons qu'elle soit vraie pour $n - 1$:

$$F^{(n-1)}(z) = (-1)^{n-1}\, H_{n-1}(z)\ \mathrm{e}^{-z^2} \tag{5}$$

où $H_{n-1}(z)$ est un polynôme de degré $n - 1$. On obtient alors immédiatement par dérivation l'égalité (4), à condition de poser :

$$H_n(z) = \left(2z - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\right) H_{n-1}(z) \tag{6}$$

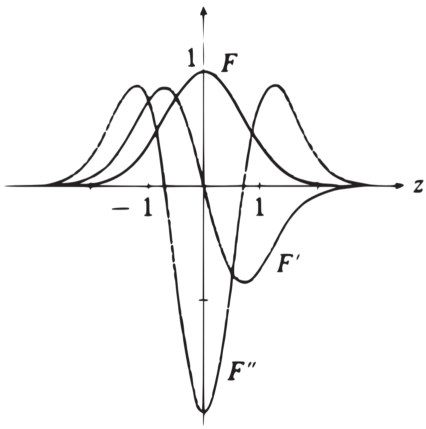


FIGURE *1 – Allure de la fonction de Gauss $F(z)$ et de ses premières dérivées $F'(z)$ et $F''(z)$.*

Comme $H_{n-1}(z)$ est un polynôme en z de degré $n-1$, on voit sur cette dernière relation que $H_n(z)$ est effectivement un polynôme de degré n. Le polynôme $H_n(z)$ est appelé *polynôme d'Hermite de degré n*. Sa définition est donc :

$$H_n(z) = (-1)^n \, \mathrm{e}^{z^2} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n} \mathrm{e}^{-z^2} \tag{7}$$

On constate sur (2) et (3) que $H_1(z)$ et $H_2(z)$ sont respectivement pair et impair ; d'autre part, la relation (6) montre que, si $H_{n-1}(z)$ a une parité définie, $H_n(z)$ a la parité opposée ; on en déduit que la parité de $H_n(z)$ est $(-1)^n$.

Les zéros de $H_n(z)$ correspondent à ceux de la dérivée d'ordre n de la fonction $F(z)$. On peut montrer que $H_n(z)$ a n zéros réels, entre lesquels sont intercalés ceux de H_{n-1}. On voit en effet sur la Figure 1 et sur les égalités (1), (2) et (3) que cette propriété est vraie lorsque $n = 0, 1, 2$. Un raisonnement par récurrence permet de généraliser ce résultat : supposons que $H_{n-1}(z)$ ait $n-1$ zéros réels ; si z_1 et z_2 sont deux zéros consécutifs de $H_{n-1}(z)$, et donc de $F^{(n-1)}(z)$, le théorème de Rolle indique que la dérivée $F^{(n)}(z)$ de $F^{(n-1)}(z)$ s'annule en un point z_3 compris entre z_1 et z_2, et on a donc $H_n(z_3) = 0$. Comme de plus $F^{(n-1)}(z)$ s'annule lorsque $z \longrightarrow -\infty$ et $z \longrightarrow +\infty$, $F^{(n)}(z)$ et $H_n(z)$ ont au moins n zéros réels [et pas plus, puisque $H_n(z)$ est de degré n] entre lesquels sont intercalés ceux de $H_{n-1}(z)$.

1-b. Fonction génératrice

Considérons la fonction de z et de λ :

$$F(z+\lambda) = \mathrm{e}^{-(z+\lambda)^2} \tag{8}$$

La formule de Taylor permet d'écrire :

$$\begin{aligned} F(z+\lambda) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} F^{(n)}(z) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} (-1)^n H_n(z) \mathrm{e}^{-z^2} \end{aligned} \tag{9}$$

Multiplions cette égalité par e^{z^2} et changeons λ en $-\lambda$; nous obtenons :

$$\mathrm{e}^{z^2} F(z-\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} H_n(z) \tag{10}$$

c'est-à-dire, en remplaçant $F(z-\lambda)$ par son expression :

$$\mathrm{e}^{-\lambda^2+2\lambda z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} H_n(z) \tag{11}$$

Les polynômes d'Hermite sont donc donnés par le développement en série de puissances de λ de la fonction $\mathrm{e}^{-\lambda^2+2\lambda z}$, appelée pour cette raison fonction génératrice des polynômes d'Hermite.

La relation (11) nous donne une autre définition des polynômes $H_n(z)$:

$$H_n(z) = \left\{ \frac{\partial^n}{\partial \lambda^n} \mathrm{e}^{-\lambda^2+2\lambda z} \right\}_{\lambda=0} \tag{12}$$

1-c. Relations de récurrence ; équation différentielle

Nous avons déjà obtenu en (6) une première relation de récurrence. Il est facile d'en obtenir d'autres en dérivant l'égalité (11) ; en effet, une dérivation par rapport à z donne :

$$2\lambda\, \mathrm{e}^{-\lambda^2+2\lambda z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} H_n(z) \tag{13}$$

c'est-à-dire, en remplaçant $\mathrm{e}^{-\lambda^2+2\lambda z}$ par le développement (11) et en identifiant les termes de même puissance en λ :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} H_n(z) = 2n\, H_{n-1}(z) \tag{14}$$

De même, dérivons (11) par rapport à λ ; un raisonnement analogue donne :

$$H_n(z) = 2z\; H_{n-1}(z) - 2(n-1)\, H_{n-2}(z) \tag{15}$$

Enfin, on peut obtenir sans difficulté une équation différentielle vérifiée par les polynômes $H_n(z)$. En effet, en dérivant (14) et en utilisant (6), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} H_n(z) &= 2n \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} H_{n-1}(z) \\ &= 2n\left[2z H_{n-1}(z) - H_n(z)\right] \end{aligned} \tag{16}$$

c'est-à-dire, en remplaçant $H_{n-1}(z)$ par son expression donnée en (14) :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} - 2z\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} + 2n\right] H_n(z) = 0 \tag{17}$$

1-d. Exemples

La définition (7) ou, ce qui revient au même, la relation de récurrence (6) permet de calculer aisément les premiers polynômes d'Hermite :

$$\begin{aligned} H_0(z) &= 1 \\ H_1(z) &= 2z \\ H_2(z) &= 4z^2 - 2 \\ H_3(z) &= 8z^3 - 12z \end{aligned} \tag{18}$$

De façon plus générale :

$$H_n(z) = \left(2z - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\right)^n \cdot 1 \tag{19}$$

2. Les fonctions propres de l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique

2-a. Fonction génératrice

Considérons la fonction :

$$K(\lambda, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} \langle x|\varphi_n\rangle \tag{20}$$

En utilisant la relation [*cf.* Chap. V, relation (C-13)] :

$$|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n|\varphi_0\rangle \tag{21}$$

on obtient :

$$\begin{aligned} K(\lambda, x) &= \sum_{n=0}^{\infty}\langle x|\frac{(\lambda a^\dagger)^n}{n!}|\varphi_0\rangle \\ &= \langle x|\mathrm{e}^{\lambda a^\dagger}|\varphi_0\rangle \end{aligned} \tag{22}$$

Introduisons comme dans le Chapitre V les opérateurs sans dimension $\hat{X}$ et $\hat{P}$ par :

$$\begin{cases} \hat{X} = \beta X \\ \hat{P} = \dfrac{P}{\beta\hbar} \end{cases} \tag{23}$$

où le paramètre β, homogène à l'inverse d'une longueur, est défini par :

$$\beta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{24}$$

L'opérateur :

$$\mathrm{e}^{\lambda a^\dagger} = \mathrm{e}^{\frac{\lambda}{\sqrt{2}}\left(\hat{X} - i\hat{P}\right)} \tag{25}$$

peut être calculé en utilisant la formule (63) du Complément B_{II}, où l'on a posé :

$$\begin{cases} A = \dfrac{\lambda}{\sqrt{2}}\hat{X} \\ B = -\dfrac{i\lambda}{\sqrt{2}}\hat{P} \end{cases} \tag{26}$$

On obtient :

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{\lambda a^\dagger} &= \mathrm{e}^{\frac{\lambda}{\sqrt{2}}\hat{X}} \ \mathrm{e}^{-\frac{i\lambda}{\sqrt{2}}\hat{P}} \ \mathrm{e}^{\frac{i}{4}\lambda^2[\hat{X},\hat{P}]} \\ &= \mathrm{e}^{\frac{\lambda}{\sqrt{2}}\hat{X}} \ \mathrm{e}^{-\frac{i\lambda}{\sqrt{2}}\hat{P}} \ \mathrm{e}^{-\lambda^2/4} \end{aligned} \tag{27}$$

En reportant ce résultat dans (22), on obtient :

$$\begin{aligned} K(\lambda, x) &= \mathrm{e}^{-\lambda^2/4}\langle x|\mathrm{e}^{(\lambda/\sqrt{2})\,\hat{X}}\mathrm{e}^{(-i\lambda/\sqrt{2})\,\hat{P}}|\varphi_0\rangle \\ &= \mathrm{e}^{-\lambda^2/4} \ \mathrm{e}^{\beta\lambda x/\sqrt{2}}\langle x|\mathrm{e}^{(-i\lambda/\sqrt{2})\,P/\beta\hbar}|\varphi_0\rangle \end{aligned} \tag{28}$$

Or on a [*cf.* Complément E_{II}, formule (15)] :

$$\langle x|\mathrm{e}^{-i\frac{\lambda P}{\beta\hbar\sqrt{2}}} = \langle x - \lambda/\beta\sqrt{2}| \tag{29}$$

et (28) s'écrit :

$$\begin{aligned} K(\lambda, x) &= \mathrm{e}^{-\lambda^2/4} \ \mathrm{e}^{\beta\lambda x/\sqrt{2}}\langle x - \lambda/\beta\sqrt{2}|\varphi_0\rangle \\ &= \mathrm{e}^{-\lambda^2/4} \ \mathrm{e}^{\beta\lambda x/\sqrt{2}}\varphi_0(x - \lambda/\beta\sqrt{2}) \end{aligned} \tag{30}$$

En utilisant la formule (C-25) du Chapitre V, on obtient finalement :

$$K(\lambda, x) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left\{-\frac{\beta^2 x^2}{2} + \beta\lambda x\sqrt{2} - \frac{\lambda^2}{2}\right\} \tag{31}$$

D'après la définition (20), il suffit de développer cette expression en puissances de λ pour trouver les fonctions d'onde $\varphi_n(x) = \langle x|\varphi_n\rangle$:

$$K(\lambda, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}}\varphi_n(x) \tag{32}$$

$K(\lambda, x)$ est appelée fonction génératrice des $\varphi_n(x)$.

2-b. Expression des $\varphi_n(x)$ en fonction des polynômes d'Hermite

Remplaçons, dans la formule (11), λ par $\lambda/\sqrt{2}$ et z par βx ; nous obtenons :

$$\exp\left\{-\frac{\lambda^2}{2} + \beta\lambda x\sqrt{2}\right\} = \sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{2}}\right)^n \frac{1}{n!}H_n(\beta x) \tag{33}$$

Reportons cette expression dans (31) :

$$K(\lambda, x) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/4} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{2}}\right)^n \frac{1}{n!} \mathrm{e}^{-\beta^2 x^2/2} \; H_n(\beta x) \tag{34}$$

En identifiant, dans (32) et (34), les coefficients des diverses puissances de λ, nous obtenons :

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n \; n!}} \mathrm{e}^{-\beta^2 x^2/2} \; H_n(\beta x) \tag{35}$$

L'allure de la fonction $\varphi_n(x)$ est donc analogue à celle de la dérivée d'ordre n de la fonction gaussienne $F(x)$ considérée dans le § 1 ci-dessus ; $\varphi_n(x)$ est de parité $(-1)^n$ et possède n zéros, intercalés entre ceux de $\varphi_{n+1}(x)$. Nous avons signalé au § C-2 du Chapitre V que cette propriété est en rapport avec l'augmentation de l'énergie cinétique moyenne des états $|\varphi_n\rangle$ quand n croît.

2-c. Relations de récurrence

Ecrivons en représentation $\{|x\rangle\}$ les équations :

$$\begin{cases} a|\varphi_n\rangle = \sqrt{n} \; |\varphi_{n-1}\rangle \\ \\ a^\dagger|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1} \; |\varphi_{n+1}\rangle \end{cases} \tag{36}$$

En utilisant les définitions de a et $a^\dagger$ [*cf.* Chap. V relations (B-6)], on voit qu'en représentation $\{|x\rangle\}$, l'action de ces opérateurs est donnée par :

$$a \Longrightarrow \frac{\beta}{\sqrt{2}} \left[x + \frac{1}{\beta^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right] \qquad a^\dagger \Longrightarrow \frac{\beta}{\sqrt{2}} \left[x - \frac{1}{\beta^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right] \tag{37}$$

Les équations (36) deviennent donc :

$$\begin{cases} \dfrac{\beta}{\sqrt{2}} \left[x + \dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right] \varphi_n(x) = \sqrt{n} \; \varphi_{n-1}(x) \\ \dfrac{\beta}{\sqrt{2}} \left[x - \dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right] \varphi_n(x) = \sqrt{n+1} \; \varphi_{n+1}(x) \end{cases} \tag{38}$$

Prenons la somme et la différence de ces équations :

$$x\beta\sqrt{2} \; \varphi_n(x) = \sqrt{n} \; \varphi_{n-1}(x) + \sqrt{n+1} \; \varphi_{n+1}(x) \tag{39}$$

$$\frac{\sqrt{2}}{\beta} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \varphi_n(x) = \sqrt{n} \; \varphi_{n-1}(x) - \sqrt{n+1} \; \varphi_{n+1}(x) \tag{40}$$

Remarque:

Remplaçons, dans (39) et (40), les fonctions $\varphi_n(x)$ par leurs expressions données en (35) ; il vient après simplification (si l'on pose $\hat{x} = \beta x$) :

$$2\hat{x}H_n(\hat{x}) = 2n\ H_{n-1}(\hat{x}) + H_{n+1}(\hat{x}) \tag{41}$$

$$2\left[-\hat{x}H_n(\hat{x}) + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\hat{x}}H_n(\hat{x})\right] = 2n\ H_{n-1}(\hat{x}) - H_{n+1}(\hat{x}) \tag{42}$$

Par somme et par différence, on obtient les relations (6) et (14) du § 1-a.

Références :

Messiah (1.17), App. B, § III ; Arfken (10.4), Chap. 13, § 1 ; Angot (10.2), § 7.8.

Complément C_V

Résolution de l'équation aux valeurs propres de l'oscillateur harmonique par la méthode polynomiale

La méthode qui a permis de calculer, dans le § B du Chapitre V, les énergies des états stationnaires $|\varphi_n\rangle$ de l'oscillateur harmonique est fondée sur l'utilisation des opérateurs a, $a^\dagger$ et N, et de leurs relations de commutation. Il est possible d'obtenir les mêmes résultats d'une manière complètement différente, en résolvant l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien H en représentation $\{|x\rangle\}$. C'est ce que nous allons faire dans ce complément.

1. Changement de fonction et de variable

En représentation $\{|x\rangle\}$, l'équation aux valeurs propres de H s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right]\varphi(x)=E\,\varphi(x) \tag{1}$$

Introduisons comme dans le Chapitre V les opérateurs sans dimension $\hat{X}$ et $\hat{P}$ par :

$$\begin{cases}\hat{X}=\beta X\\[2ex] \hat{P}=\dfrac{P}{\beta\hbar}\end{cases} \tag{2}$$

où le paramètre β, homogène à l'inverse d'une longueur, est défini par :

$$\beta=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{3}$$

Appelons $|\xi_{\hat{x}}\rangle$ le vecteur propre de $\hat{X}$, de valeur propre $\hat{x}$:

$$\hat{X}|\xi_{\hat{x}}\rangle=\hat{x}|\xi_{\hat{x}}\rangle \tag{4}$$

Les relations d'orthonormalisation et de fermeture des kets $|\xi_{\hat{x}}\rangle$ s'écrivent :

$$\langle\xi_{\hat{x}}|\xi_{\hat{x}'}\rangle=\delta(\hat{x}-\hat{x}') \tag{5}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\hat{x}\;|\xi_{\hat{x}}\rangle\langle\xi_{\hat{x}}|=1 \tag{6}$$

Le ket $|\xi_{\hat{x}}\rangle$ est évidemment vecteur propre de X, avec la valeur propre $\hat{x}/\beta$; lorsque :

$$\hat{x} = \beta x \tag{7}$$

les deux kets $|x\rangle$ et $|\xi_{\hat{x}}\rangle$ sont donc proportionnels. Ils ne sont cependant pas égaux ; en effet,écrivons la relation de fermeture sur les kets $|x\rangle$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \; |x\rangle \langle x| = 1 \tag{8}$$

Si, dans cette intégrale, on effectue le changement de variable donné en (7), on obtient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\beta} \; |x = \hat{x}/\beta\rangle \langle x = \hat{x}/\beta| = 1 \tag{9}$$

La comparaison avec (6) montre qu'on peut par exemple poser :

$$|x = \hat{x}/\beta\rangle = \sqrt{\beta} \; |\xi_{\hat{x}}\rangle \tag{10}$$

pour que, les kets $|x\rangle$ étant orthonormés par rapport à x, les kets $|\xi_{\hat{x}}\rangle$ le soient par rapport à $\hat{x}$.

Soit $|\varphi\rangle$ un ket quelconque, $\varphi(x) = \langle x|\varphi\rangle$ sa fonction d'onde en représentation $\{|x\rangle\}$, et $\hat{\varphi}(\hat{x}) = \langle \hat{x}|\varphi\rangle$ sa fonction d'onde en représentation $\{|\xi_{\hat{x}}\rangle\}$. D'après (10) :

$$\hat{\varphi}(\hat{x}) = \langle \xi_{\hat{x}}|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \; \langle x = \hat{x}/\beta|\varphi\rangle \tag{11}$$

c'est-à-dire :

$$\hat{\varphi}(\hat{x}) = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \; \varphi(x = \hat{x}/\beta) \tag{12}$$

Si $|\varphi\rangle$ est normé, l'égalité (8) donnera :

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = \langle\varphi| \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \; |x\rangle\langle x| \right) |\varphi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x)\, \varphi(x) \; \mathrm{d}x = 1 \tag{13}$$

et l'égalité (6) :

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = \langle\varphi| \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\hat{x} \; |\xi_{\hat{x}}\rangle \langle \xi_{\hat{x}}| \right) |\varphi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\varphi}^*(\hat{x})\, \hat{\varphi}(\hat{x}) \; \mathrm{d}\hat{x} = 1 \tag{14}$$

La fonction d'onde $\varphi(x)$ sera donc normée par rapport à la variable x, et $\hat{\varphi}(\hat{x})$ par rapport à la variable $\hat{x}$ [on peut d'ailleurs le voir directement en faisant le changement de variable (7) dans l'intégrale de (13), et en utilisant l'égalité (12)].

Reportons alors (7) et (12) dans (1) ; nous obtenons :

$$\frac{1}{2} \left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\hat{x}^2} + \hat{x}^2 \right] \hat{\varphi}(\hat{x}) = \varepsilon \, \hat{\varphi}(\hat{x}) \tag{15}$$

en posant :

$$\varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega} \tag{16}$$

L'équation (15) est plus commode à manier que l'équation (1) ; en effet, toutes les quantités qui y figurent sont sans dimension.

2. Méthode polynomiale

2-a. Forme asymptotique de $\hat{\varphi}(\hat{x})$

L'équation (15) peut être écrite :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\hat{x}^2} - (\hat{x}^2 - 2\varepsilon)\right] \hat{\varphi}(\hat{x}) = 0 \tag{17}$$

Cherchons de manière intuitive le comportement de $\hat{\varphi}(\hat{x})$ lorsque $\hat{x}$ est très grand. Pour cela, considérons les fonctions :

$$G_{\pm}(\hat{x}) = \mathrm{e}^{\pm\hat{x}^2/2} \tag{18}$$

Elles sont solutions des équations différentielles :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\hat{x}^2} - (\hat{x}^2 \pm 1)\right] G_{\pm}(\hat{x}) = 0 \tag{19}$$

Lorsque $\hat{x}$ tend vers l'infini :

$$\hat{x}^2 \pm 1 \sim \hat{x}^2 \sim \hat{x}^2 - 2\varepsilon \tag{20}$$

et les équations (17) et (19) prennent asymptotiquement la même forme. On s'attend donc à ce que les solutions de l'équation (17) se comportent, pour $\hat{x}$ grand [1], soit comme $\mathrm{e}^{\hat{x}^2/2}$, soit comme $\mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2}$. Du point de vue physique, seules nous intéressent les fonctions $\hat{\varphi}(\hat{x})$ partout bornées, c'est-à-dire les solutions de (17) ayant le comportement en $\mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2}$, s'il en existe. C'est pourquoi nous poserons :

$$\hat{\varphi}(\hat{x}) = \mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2} h(\hat{x}) \tag{21}$$

Reportons (21) dans (17) ; nous obtenons :

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\hat{x}^2} h(\hat{x}) - 2\hat{x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\hat{x}} h(\hat{x}) + (2\varepsilon - 1) h(\hat{x}) = 0 \tag{22}$$

Nous allons montrer comment on peut résoudre cette équation en développant $h(\hat{x})$ en série entière, puis nous imposerons à ses solutions d'être acceptables physiquement.

2-b. Calcul de $h(\hat{x})$ sous forme d'un développement en série entière

Comme nous l'avons indiqué dans le § A-3 du Chapitre V, les solutions de l'équation (1) [ou, ce qui revient au même, de (17)] peuvent être cherchées parmi les fonctions qui sont soit paires, soit impaires. La fonction $\mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2}$ étant paire, on peut donc poser :

$$h(\hat{x}) = \hat{x}^p \left(a_0 + a_2\hat{x}^2 + a_4\hat{x}^4 + ... + a_{2m}\,\hat{x}^{2m} + ...\right) \tag{23}$$

1. Les solutions de l'équation (17) ne sont pas forcément équivalentes à $\mathrm{e}^{\hat{x}^2/2}$ ou $\mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2}$ quand $\hat{x} \to \infty$: les arguments intuitifs que nous avons donnés n'excluent pas par exemple que $\hat{\varphi}(\hat{x})$ soit équivalent au produit de $\mathrm{e}^{\hat{x}^2/2}$ ou $\mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2}$ par une puissance de $\hat{x}$.

avec $a_0 \neq 0$ ($a_0 \hat{x}^p$ étant par définition le premier terme non nul du développement). Ecrivons (23) sous la forme :

$$h(\hat{x}) = \sum_{m=0}^{\infty} a_{2m}\, \hat{x}^{2m+p} \tag{24}$$

On obtient aisément :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\hat{x}} h(\hat{x}) = \sum_{m=0}^{\infty} (2m+p) a_{2m}\, \hat{x}^{(2m+p-1)} \tag{25}$$

et :

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\hat{x}^2} h(\hat{x}) = \sum_{m=0}^{\infty} (2m+p)(2m+p-1) a_{2m}\, \hat{x}^{(2m+p-2)} \tag{26}$$

Reportons (24), (25) et (26) dans (22). Pour que cette équation soit vérifiée, il faut que le développement en série du premier membre soit nul terme à terme. Pour le terme général en $\hat{x}^{2m+p}$, cette condition s'écrit :

$$(2m+p+2)(2m+p+1) a_{2m+2} = (4m+2p-2\varepsilon+1) a_{2m} \tag{27}$$

Le terme de plus bas degré est en $\hat{x}^{p-2}$; son coefficient sera nul si :

$$p(p-1) a_0 = 0 \tag{28}$$

Comme a_0 n'est pas nul, on a donc soit $p = 0$ [la fonction $\varphi(x)$ est alors paire] soit $p = 1$ (elle est alors impaire).

L'égalité (27) peut être écrite :

$$a_{2m+2} = \frac{4m+2p+1-2\varepsilon}{(2m+p+2)(2m+p+1)} a_{2m} \tag{29}$$

qui est une relation de récurrence entre les coefficients a_{2m}. En effet, a_0 n'étant pas nul, (29) permet de calculer a_2 en fonction de a_0, a_4 en fonction de a_2, et ainsi de suite.

Pour ε quelconque, nous connaissons donc le développement en série entière de deux solutions linéairement indépendantes de l'équation (22), correspondant respectivement à $p = 0$ et $p = 1$.

2-c. Quantification de l'énergie

Il nous reste maintenant à choisir, parmi toutes les solutions trouvées au paragraphe précédent, celles qui satisfont à la condition physique que $\hat{\varphi}(\hat{x})$ soit partout bornée.

Pour la plupart des valeurs de ε, le numérateur de (29) ne s'annule pour aucun entier m positif ou nul. Aucun des coefficients a_{2m} n'est alors nul, et la série comporte un nombre infini de termes.

On peut montrer que son comportement asymptotique la rend inacceptable du point de vue physique. En effet, on voit sur (29) que :

$$\frac{a_{2m+2}}{a_{2m}} \underset{m\to\infty}{\sim} \frac{1}{m} \tag{30}$$

Considérons par ailleurs le développement en série entière de la fonction $e^{\lambda \hat{x}^2}$ (où λ est un paramètre réel) :

$$e^{\lambda \hat{x}^2} = \sum_{m=0}^{\infty} b_{2m}\, \hat{x}^{2m} \tag{31}$$

avec :

$$b_{2m} = \frac{\lambda^m}{m!} \tag{32}$$

Pour cette deuxième série, on a donc :

$$\frac{b_{2m+2}}{b_{2m}} = \frac{m!}{(m+1)!}\frac{\lambda^{m+1}}{\lambda^m} = \frac{\lambda}{m+1} \underset{m\to\infty}{\sim} \frac{\lambda}{m} \tag{33}$$

Si nous choisissons la valeur du paramètre λ telle que :

$$0 < \lambda < 1 \tag{34}$$

on voit sur (30) et (33) qu'il existe un entier M tel que la condition $m > M$ entraîne :

$$\frac{a_{2m+2}}{a_{2m}} > \frac{b_{2m+2}}{b_{2m}} > 0 \tag{35}$$

On peut en déduire que, lorsque la condition (34) est satisfaite, on a :

$$\left|\hat{x}^{-p}\ h(\hat{x}) - P(\hat{x})\right| \geq \left|\frac{a_{2M}}{b_{2M}}\right| \left|e^{\lambda \hat{x}^2} - Q(\hat{x})\right| \tag{36}$$

où $P(\hat{x})$ et $Q(\hat{x})$ sont des polynômes de degré $2M$ donnés par les $M+1$ premiers termes des séries (23) et (31). Lorsque $\hat{x}$ tend vers l'infini, (36) donne :

$$|h(\hat{x})| \underset{\hat{x}\to\infty}{\geq} \left|\frac{a_{2M}}{b_{2M}}\right| \hat{x}^p\, e^{\lambda \hat{x}^2} \tag{37}$$

et donc :

$$|\varphi(\hat{x})| \underset{\hat{x}\to\infty}{\geq} \left|\frac{a_{2M}}{b_{2M}}\right| \hat{x}^p\, e^{(\lambda - 1/2)\hat{x}^2} \tag{38}$$

Comme on peut choisir λ de façon que :

$$1/2 < \lambda < 1 \tag{39}$$

$|\varphi(\hat{x})|$ n'est pas bornée lorsque $\hat{x} \to \infty$. Nous devons alors rejeter cette solution, qui n'a pas de sens physique.

Il ne reste qu'une possibilité, c'est que le numérateur de (29) s'annule pour une valeur m_0 de m. On a alors

$$\begin{cases} a_{2m} \neq 0 \quad \text{si} \quad m \leq m_0 \\ \\ a_{2m} = 0 \quad \text{si} \quad m > m_0 \end{cases} \tag{40}$$

et le développement en série entière de $h(\hat{x})$ se réduit à un polynôme de degré $2m_0 + p$. Le comportement à l'infini de $\hat{\varphi}(\hat{x})$ est alors dominé par l'exponentielle $\mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2}$, et $\hat{\varphi}(\hat{x})$ est acceptable physiquement (elle est de carré sommable).

La nullité du numérateur de (29) pour $m = m_0$ impose la condition :

$$2\varepsilon = 2(2m_0 + p) + 1 \tag{41}$$

Si l'on pose :

$$2m_0 + p = n \tag{42}$$

l'équation (41) s'écrit :

$$\varepsilon = \varepsilon_n = n + 1/2 \tag{43}$$

où n est un entier positif ou nul quelconque (puisque m est un entier positif ou nul quelconque, et que p vaut 0 ou 1). La condition (43) introduit la quantification de l'énergie de l'oscillateur harmonique ; en effet elle donne [*cf.* (16)] :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{44}$$

Nous retrouvons donc bien la relation (B-34) du Chapitre V.

2-d. Fonctions d'onde stationnaires

La méthode polynomiale fournit également les fonctions propres associées aux diverses énergies E_n, sous la forme :

$$\hat{\varphi}_n(\hat{x}) = \mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2}\ h_n(\hat{x}) \tag{45}$$

où $h_n(\hat{x})$ est un polynôme de degré n. D'après (23) et (42), $h_n(\hat{x})$ est une fonction paire si n est pair, impaire si n est impair.

L'état fondamental est obtenu pour $n = 0$, c'est-à-dire $m_0 = p = 0$; $h_0(\hat{x})$ est alors une constante, et :

$$\hat{\varphi}_0(\hat{x}) = a_0\,\mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2} \tag{46}$$

On calcule aisément que, pour normer $\hat{\varphi}_0(\hat{x})$ par rapport à la variable $\hat{x}$, il suffit de prendre :

$$a_0 = \pi^{-1/4} \tag{47}$$

Ensuite, en utilisant (12), on trouve :

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{-\beta^2 x^2/2} \tag{48}$$

qui est bien l'expression donnée au Chapitre V [formule (C-25)].

Au premier niveau excité $E_1 = 3\hbar\omega/2$ correspond $n = 1$, c'est-à-dire $m_0 = 0$ et $p = 1$; $h_1(\hat{x})$ n'a qu'un seul terme, et l'on obtient par un calcul analogue au précédent :

$$\hat{\varphi}_1(\hat{x}) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/4} \hat{x}\,\mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2} \tag{49a}$$

soit :

$$\varphi_1(x) = \left(\frac{4\beta^6}{\pi}\right)^{1/4} x \; \mathrm{e}^{-\beta^2 x^2/2} \tag{49b}$$

Pour $n = 2$, on a $m_0 = 1$ et $p = 0$. La relation (29) donne alors :

$$a_2 = -2a_0 \tag{50}$$

ce qui conduit finalement à :

$$\hat{\varphi}_2(\hat{x}) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/4} (2\hat{x}^2 - 1) \; \mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2} \tag{51a}$$

soit :

$$\varphi_2(x) = \left(\frac{\beta^2}{4\pi}\right)^{1/4} (2\beta^2 x^2 - 1) \; \mathrm{e}^{-\beta^2 x^2/2} \tag{51b}$$

Pour n quelconque, $h_n(\hat{x})$ est la solution polynomiale de l'équation (22) ; cette dernière s'écrit, compte tenu de la condition de quantification (43) :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\hat{x}^2} - 2\hat{x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\hat{x}} + 2n\right] h(\hat{x}) = 0 \tag{52}$$

On reconnaît dans (52) l'équation différentielle que vérifie le polynôme d'Hermite $H_n(\hat{x})$ [voir équation (17) du Complément $\mathrm{B_V}$]. Le polynôme $h_n(\hat{x})$ est donc proportionnel à $H_n(\hat{x})$, le facteur de proportionnalité étant déterminé par normalisation de $\hat{\varphi}(\hat{x})$. On retrouve ainsi la relation (35) du Complément $\mathrm{B_V}$.

Références :

Etude mathématique des équations différentielles : Morse et Feshbach (10.13), Chap. 5 et 6.

Complément D_V

Etude des états stationnaires en représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$

La répartition des impulsions possibles d'une particule dans l'état $|\varphi_n\rangle$ est donnée par la fonction d'onde $\overline{\varphi}_n(p)$ en représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$, transformée de Fourier de la fonction d'onde $\varphi_n(x)$ en représentation $\{|x\rangle\}$. Nous allons montrer dans ce complément que, dans le cas de l'oscillateur harmonique, les fonctions φ_n et $\overline{\varphi}_n$ sont les mêmes (à des facteurs multiplicatifs près) de sorte que, dans un état stationnaire, la distribution de probabilité pour l'impulsion est semblable à celle de la position.

1. Fonctions d'onde dans l'espace des impulsions

1-a. Changement de variable et de fonction

Dans le Complément C_V, nous avons introduit pour simplifier l'opérateur :

$$\hat{X} = \beta X \tag{1}$$

où :

$$\beta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{2}$$

ainsi que les kets propres $|\xi_{\hat{x}}\rangle$ de $\hat{X}$, et la fonction d'onde $\hat{\varphi}(\hat{x})$ en représentation $\{|\xi_{\hat{x}}\rangle\}$. Nous allons ici procéder de même pour l'opérateur :

$$\hat{P} = \frac{P}{\beta\hbar} \tag{3}$$

Nous allons donc appeler $|\pi_{\hat{p}}\rangle$ les kets propres de $\hat{P}$:

$$\hat{P}|\pi_{\hat{p}}\rangle = \hat{p}|\pi_{\hat{p}}\rangle \tag{4}$$

et désigner par $\hat{\overline{\varphi}}(\hat{p})$ la fonction d'onde en représentation $\{|\pi_{\hat{p}}\rangle\}$:

$$\hat{\overline{\varphi}}(\hat{p}) = \langle\pi_{\hat{p}}|\varphi\rangle \tag{5}$$

De même que le ket $|\xi_{\hat{x}}\rangle$ est proportionnel au ket $|x = \hat{x}/\beta\rangle$, le ket $|\pi_{\hat{p}}\rangle$ est proportionnel au ket $|p = \beta\hbar\hat{p}\rangle$; si l'on change β en $1/\beta\hbar$ [*cf.* (1) et (3)], la relation (10) du Complément C_V indique que :

$$|\pi_{\hat{p}}\rangle = \sqrt{\beta\hbar}\ \ |p = \beta\hbar\hat{p}\rangle \tag{6}$$

La fonction d'onde $\hat{\overline{\varphi}}(\hat{p})$ en représentation $\{|\pi_{\hat{p}}\rangle\}$ est donc reliée à la fonction d'onde $\overline{\varphi}(p)$ en représentation $\{|p\rangle\}$ par :

$$\hat{\overline{\varphi}}(\hat{p}) = \sqrt{\beta\hbar}\;\overline{\varphi}(p = \beta\hbar\hat{p}) \tag{7}$$

D'autre part, on peut utiliser (6) et la relation (10) du Complément C_V pour obtenir :

$$\langle\xi_{\hat{x}}|\pi_{\hat{p}}\rangle = \frac{\mathrm{e}^{i\hat{p}\hat{x}}}{\sqrt{2\pi}} \tag{8}$$

On a donc, en utilisant la définition (5) et la relation de fermeture sur la base $\{|\xi_{\hat{x}}\rangle\}$:

$$\begin{aligned}\hat{\overline{\varphi}}(\hat{p}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\pi_{\hat{p}}|\xi_{\hat{x}}\rangle\,\langle\xi_{\hat{x}}|\varphi\rangle\;\mathrm{d}\hat{x}\\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-i\hat{p}\hat{x}}\;\hat{\varphi}(\hat{x})\,\mathrm{d}\hat{x}\end{aligned} \tag{9}$$

La fonction $\hat{\overline{\varphi}}$ est donc la transformée de Fourier de $\hat{\varphi}$.

1-b. Détermination de $\hat{\overline{\varphi}}_n(\hat{p})$

Nous avons vu [*cf.* équation (15) du Complément C_V] que les fonctions d'onde stationnaires $\hat{\varphi}(\hat{x})$ de l'oscillateur harmonique satisfont l'équation :

$$\frac{1}{2}\left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\hat{x}^2} + \hat{x}^2\right]\hat{\varphi}(\hat{x}) = \varepsilon\,\hat{\varphi}(\hat{x}) \tag{10}$$

Or, la transformée de Fourier de $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\hat{x}^2}\,\hat{\varphi}(\hat{x})$ est $-\hat{p}^2\hat{\overline{\varphi}}(\hat{p})$, celle de $\hat{x}^2\,\hat{\varphi}(\hat{x})$ est $-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\hat{p}^2}\hat{\overline{\varphi}}(\hat{p})$; l'équation (10) devient donc par transformation de Fourier :

$$\frac{1}{2}\left[\hat{p}^2 - \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\hat{p}^2}\right]\hat{\overline{\varphi}}(\hat{p}) = \varepsilon\,\hat{\overline{\varphi}}(\hat{p}) \tag{11}$$

Comparons (10) et (11) ; nous voyons que les fonctions $\hat{\varphi}_n$ et $\hat{\overline{\varphi}}_n$ vérifient la même équation différentielle ; comme de plus nous savons que cette équation admet, lorsque $\varepsilon = n + 1/2$ (où n est un entier positif ou nul), une seule solution de carré sommable (les valeurs propres ε_n sont non dégénérées ; *cf.* Chapitre V, § B-3), nous pouvons conclure que $\hat{\varphi}_n$ et $\hat{\overline{\varphi}}_n$ sont proportionnelles. Ces deux fonctions étant normées, le facteur de proportionnalité est un nombre complexe de module 1, de sorte que :

$$\hat{\overline{\varphi}}_n(\hat{p}) = \mathrm{e}^{i\theta_n}\hat{\varphi}_n(\hat{x} = \hat{p}) \tag{12}$$

où $\mathrm{e}^{i\theta_n}$ est un facteur de phase, que nous allons maintenant calculer.

1-c. Calcul du facteur de phase

La fonction d'onde du niveau fondamental est donnée par [*cf.* Complément $\mathrm{C_V}$, formules (46) et (47)] :

$$\hat{\varphi}_0(\hat{x}) = \pi^{-1/4}\,\mathrm{e}^{-\hat{x}^2/2} \tag{13}$$

C'est une fonction de Gauss ; sa transformée de Fourier est donc [*cf.* Appendice I, égalité (50)] :

$$\hat{\overline{\varphi}}_0(\hat{p}) = \pi^{-1/4}\,\mathrm{e}^{-\hat{p}^2/2} \tag{14}$$

ce qui entraîne que θ_0 est nul.

Pour trouver θ_n, écrivons en représentation $\{|\xi_{\hat{x}}\rangle\}$ et en représentation $\{|\pi_{\hat{p}}\rangle\}$ l'égalité :

$$a^\dagger|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}\;|\varphi_{n+1}\rangle \tag{15}$$

En représentation $|\xi_{\hat{x}}\rangle$, $\hat{X}$ et $\hat{P}$ agissent comme $\hat{x}$ et $\dfrac{1}{i}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\hat{x}}$; $a^\dagger$ agit donc comme $\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{x}-\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\hat{x}}\right)$. En représentation $\{|\hat{p}\rangle\}$, $\hat{X}$ agit comme $i\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\hat{p}}$ et $\hat{P}$ comme $\hat{p}$: $a^\dagger$ agit alors comme $\dfrac{i}{\sqrt{2}}\left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\hat{p}}-\hat{p}\right)$.

En représentation $\{|\xi_{\hat{x}}\rangle\}$, l'égalité (15) devient donc :

$$\hat{\varphi}_{n+1}(\hat{x}) = \frac{1}{\sqrt{2(n+1)}}\left(\hat{x}-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\hat{x}}\right)\hat{\varphi}_n(\hat{x}) \tag{16}$$

alors qu'en représentation $\{|\pi_{\hat{p}}\rangle\}$, elle donne :

$$\hat{\overline{\varphi}}_{n+1}(\hat{p}) = \frac{i}{\sqrt{2(n+1)}}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\hat{p}}-\hat{p}\right)\hat{\overline{\varphi}}_n(\hat{p}) \tag{17}$$

On a donc :

$$\mathrm{e}^{i\theta_{n+1}} = -i\,\mathrm{e}^{i\theta_n} \tag{18}$$

c'est-à-dire, sachant que $\theta_0 = 0$:

$$\mathrm{e}^{i\theta_n} = (-i)^n \tag{19}$$

Nous obtenons en définitive :

$$\hat{\overline{\varphi}}_n(\hat{p}) = (-i)^n\,\hat{\varphi}_n(\hat{x}=\hat{p}) \tag{20}$$

soit encore, en revenant aux fonctions φ_n et $\overline{\varphi}_n$:

$$\overline{\varphi}_n(p) = (-i)^n\frac{1}{\beta\sqrt{\hbar}}\;\varphi_n\left(x=\frac{p}{\beta^2\hbar}\right) \tag{21}$$

2. Discussion physique

Considérons une particule dans l'état $|\varphi_n\rangle$; lors d'une mesure de l'abscisse de la particule, on a une probabilité $\rho_n(x)\,\mathrm{d}x$ de trouver un résultat compris entre x et $x + \mathrm{d}x$, où $\rho_n(x)$ est donné par :

$$\rho_n(x) = |\varphi_n(x)|^2 \tag{22}$$

De même, lors d'une mesure de l'impulsion de la particule, on a une probabilité $\overline{\rho}_n(p)\,\mathrm{d}p$ de trouver un résultat compris entre p et $p + \mathrm{d}p$, avec :

$$\overline{\rho}_n(p) = |\overline{\varphi}_n(p)|^2 \tag{23}$$

La relation (21) donne alors :

$$\overline{\rho}_n(p) = \frac{1}{m\omega}\ \rho_n\left(x = \frac{p}{m\omega}\right) \tag{24}$$

ce qui montre que la distribution de l'impulsion dans un état stationnaire a même forme que la distribution de la position.

On voit par exemple (*cf.* Fig. 6 du Chapitre V) que, si n est élevé, $\overline{\rho}_n(p)$ présente deux pics pour les deux valeurs :

$$p = \pm\ m\omega x_M = \pm\ p_M \tag{25}$$

où p_M est l'impulsion maximale de la particule classique effectuant dans le puits de potentiel un mouvement d'énergie E_n. Un raisonnement analogue à celui qui a été fait à la fin du § C-2 du Chapitre V permet de comprendre ce résultat : lorsque l'impulsion de la particule classique vaut $\pm p_M$, son accélération est nulle (sa vitesse est stationnaire), et les valeurs $\pm p_M$ de l'impulsion sont, en moyenne dans le temps, les plus probables. La remarque *(i)* du § D-1 du Chapitre V concernant la densité de probabilité $\rho_n(x)$ peut aisément être transposée ici ; par exemple, on peut interpréter, lorsque n est élevé, l'écart quadratique ΔP comme un ordre de grandeur de la distance entre les pics de $\overline{\rho}_n(p)$ situés en $p = \pm p_M$.

Il est d'ailleurs possible de comprendre directement sur la Figure 6-a du Chapitre V pourquoi ces valeurs de l'impulsion sont fortement probables, lorsque n est grand. En effet, la fonction d'onde effectue alors, entre les deux pics extrêmes, un grand nombre d'oscillations, analogues à celles d'une sinusoïde ; ceci provient de ce que l'équation différentielle donnant la fonction d'onde [*cf.* formule (A-17) du Chapitre V] devient, si $E \gg m\omega^2 x^2/2$:

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\varphi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) \simeq 0 \tag{26}$$

ce qui donne, d'après la définition de p_M :

$$\varphi(x) \simeq A\,\mathrm{e}^{ip_M\cdot x/\hbar} + A'\,\mathrm{e}^{-ip_M\cdot x/\hbar} \tag{27}$$

La fonction d'onde est donc semblable, dans une région de l'axe Ox relativement étendue (lorsque n est élevé), à une sinusoïde de longueur d'onde h/p_M ; cette sinusoïde peut être considérée comme la somme de deux ondes progressives [*cf.* (27)], associées à des impulsions opposées $\pm p_M$ (correspondant aux allers et retours

de la particule dans le puits) ; il n'est donc pas étonnant que la densité de probabilité $\overline{\rho}_n(p)$ soit grande au voisinage des valeurs $p = \pm p_M$.

Un raisonnement analogue permet également de comprendre l'ordre de grandeur du produit $\Delta X \cdot \Delta P$. Ce produit vaut [*cf.* Chap. V, relations (D-6), (D-7) et (D-9)] :

$$\Delta X.\Delta P = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar = \frac{x_M \cdot p_M}{2} \tag{28}$$

Lorsque n croît, les amplitudes x_M et p_M des oscillations croissent, et le produit $\Delta X.\Delta P$ prend des valeurs très supérieures à sa valeur minimale $\hbar/2$. On peut se demander pourquoi il en est ainsi, alors que nous avons vu dans plusieurs exemples que, si la largeur ΔX d'une fonction augmente, celle ΔP de sa transformée de Fourier diminue. En fait, c'est ce qui se produirait pour les fonctions $\varphi_n(x)$ si, dans l'intervalle $-x_M \leq x \leq +x_M$ où elles prennent des valeurs notables, elles variaient lentement en présentant par exemple un seul extremum. C'est d'ailleurs le cas pour les petites valeurs de n et, effectivement, le produit $\Delta X.\Delta P$ est alors proche de sa valeur minimale. Par contre, lorsque n est élevé, les fonctions $\varphi_n(x)$ présentent de nombreuses oscillations dans l'intervalle $-x_M \leq x \leq +x_M$, où elles ont n zéros ; on peut donc leur associer des longueurs d'onde de l'ordre de $\lambda \simeq x_M/n \simeq \Delta X/n$, correspondant à des impulsions de la particule situées dans un domaine de dimension ΔP donnée par :

$$\Delta P \simeq \frac{h}{\lambda} \simeq \frac{nh}{\Delta X} \tag{29}$$

On retrouve donc bien que :

$$\Delta X.\Delta P \simeq nh \tag{30}$$

La situation est par certains aspects analogue à celle qui a été étudiée dans le § 1 du Complément $\mathrm{A_{III}}$, à propos du puits infini à une dimension.

Complément E_V

L'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions

Dans le Chapitre V, nous avons étudié l'oscillateur harmonique à une dimension. Nous allons montrer ici comment, à partir des résultats de cette étude, on peut traiter l'oscillateur harmonique à trois dimensions.

1. L'opérateur hamiltonien

Considérons une particule sans spin de masse m, pouvant se déplacer dans l'espace à trois dimensions, et soumise à une force centrale (c'est-à-dire constamment dirigée vers l'origine O des coordonnées) dont le module est proportionnel à la distance de la particule au point O :

$$\mathbf{F} = -k\,\mathbf{r} \tag{1}$$

(k est une constante positive).

Ce champ de forces dérive de l'énergie potentielle :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}k\,\mathbf{r}^2 = \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{r}^2 \tag{2}$$

où la pulsation ω est définie comme pour l'oscillateur harmonique à une dimension :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{3}$$

La fonction de Hamilton classique est donc :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{r}^2 \tag{4}$$

On en déduit immédiatement, par les règles de quantification (Chap. III, § B-5), l'opérateur hamiltonien :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{R}^2 \tag{5}$$

L'hamiltonien H étant indépendant du temps, nous allons résoudre son équation aux valeurs propres :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{6}$$

où $|\psi\rangle$ appartient à l'espace des états $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ d'une particule évoluant dans l'espace à trois dimensions.

Remarque:

Comme $V(\mathbf{r})$ ne dépend en fait que de la distance $r = |\mathbf{r}|$ de la particule à l'origine [$V(\mathbf{r})$ est par suite invariant dans une rotation quelconque], on dit que l'on a affaire à un oscillateur harmonique *isotrope*. Les calculs ci-dessous peuvent néanmoins se généraliser aisément à un oscillateur harmonique anisotrope, pour lequel :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{m}{2}\left(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2\right) \tag{7}$$

où les trois constantes ω_x, ω_y et ω_z sont différentes.

2. Séparation des variables en coordonnées cartésiennes

Rappelons que l'espace des états $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ peut être considéré (*cf.* Chap. II, § F) comme le produit tensoriel :

$$\mathcal{E}_\mathbf{r} = \mathcal{E}_x \otimes \mathcal{E}_y \otimes \mathcal{E}_z \tag{8}$$

où $\mathcal{E}_x$ est l'espace des états d'une particule se déplaçant suivant Ox, c'est-à-dire l'espace associé aux fonctions d'onde $\varphi(x)$, $\mathcal{E}_y$ et $\mathcal{E}_z$ étant définis de façon analogue.

Or, l'expression (5) de l'hamiltonien H peut être écrite sous la forme :

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}\left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2\right) + \frac{1}{2}m\omega^2\left(X^2 + Y^2 + Z^2\right) \\ &= H_x + H_y + H_z \end{aligned} \tag{9}$$

avec :

$$H_x = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \tag{10}$$

et des définitions semblables pour H_y et H_z ; H_x est fonction seulement de X et P_x : H_x est donc le prolongement dans $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ d'un opérateur agissant en réalité dans $\mathcal{E}_x$. De même, H_y et H_z n'agissent que dans $\mathcal{E}_y$ et $\mathcal{E}_z$ respectivement. Dans $\mathcal{E}_x$, H_x est un hamiltonien d'oscillateur harmonique à une dimension. Il en est de même pour H_y et H_z dans $\mathcal{E}_y$ et $\mathcal{E}_z$.

Les opérateurs H_x, H_y et H_z commutent entre eux ; chacun d'eux commute donc avec leur somme H. Par conséquent, on peut résoudre l'équation aux valeurs propres (6) en cherchant les vecteurs propres de H qui sont également vecteurs propres de H_x, H_y et H_z. Or, nous connaissons déjà les vecteurs et valeurs propres de H_x dans $\mathcal{E}_x$, ainsi que ceux de H_y dans $\mathcal{E}_y$, et de H_z dans $\mathcal{E}_z$:

$$H_x|\varphi_{n_x}\rangle = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \;\; |\varphi_{n_x}\rangle \; ; \; |\varphi_{n_x}\rangle \in \mathcal{E}_x \tag{11a}$$

$$H_y|\varphi_{n_y}\rangle = \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \;\; |\varphi_{n_y}\rangle \; ; \; |\varphi_{n_y}\rangle \in \mathcal{E}_y \tag{11b}$$

$$H_z|\varphi_{n_z}\rangle = \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \;\; |\varphi_{n_z}\rangle \; ; \; |\varphi_{n_z}\rangle \in \mathcal{E}_z \tag{11c}$$

(n_x, n_y et n_z sont des entiers positifs ou nuls). On en déduit (*cf.* Chap. II, § F) que les états propres communs à H, H_x, H_y et H_z sont de la forme :

$$|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle = |\varphi_{n_x}\rangle|\varphi_{n_y}\rangle|\varphi_{n_z}\rangle \tag{12}$$

D'après les équations (9) et (11) :

$$H|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle \tag{13}$$

c'est-à-dire que les vecteurs propres de H apparaissent comme des *produits tensoriels de vecteurs propres* de H_x, H_y et H_z respectivement, et les valeurs propres de H comme des *sommes de valeurs propres* de ces trois opérateurs.

D'après l'équation (13), les niveaux d'énergie E_n de l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions sont de la forme :

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega \tag{14}$$

avec :

$$n \text{ entier positif ou nul} \tag{15}$$

En effet, n apparaît comme la somme $n_x + n_y + n_z$ de trois nombres dont chacun prend toutes les valeurs entières non négatives.

D'autre part, la formule (12) permet de déduire les propriétés des vecteurs $|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle$, états propres communs à H, H_x, H_y et H_z, de celles que nous avons démontrées au § C-1 du Chapitre V pour $|\varphi_{n_x}\rangle$ (qui sont également valables pour $|\varphi_{n_y}$ et $|\varphi_{n_z}\rangle$).

Introduisons les trois couples d'opérateurs de création et d'annihilation :

$$a_x = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}X + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}P_x \qquad a_x^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}X - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}P_x \tag{16a}$$

$$a_y = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}Y + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}P_y \qquad a_y^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}Y - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}P_y \tag{16b}$$

$$a_z = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}Z + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}P_z \qquad a_z^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}Z - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}P_z \tag{16c}$$

Ces opérateurs sont les prolongements dans $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ d'opérateurs agissant dans $\mathcal{E}_x$, $\mathcal{E}_y$ ou $\mathcal{E}_z$. Les relations de commutation canoniques entre composantes de **R** et **P** impliquent que les seuls commutateurs non nuls des six opérateurs définis en (16) sont :

$$[a_x, a_x^\dagger] = [a_y, a_y^\dagger] = [a_z, a_z^\dagger] = 1 \tag{17}$$

(Noter que deux opérateurs d'indices différents commutent toujours, ce qui est normal puisqu'ils agissent en réalité dans des espaces différents). L'action des opérateurs

a_x et $a_x^\dagger$ sur les états $|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle$ est donnée par les relations :

$$\begin{aligned} a_x|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle &= (a_x|\varphi_{n_x}\rangle)\ |\varphi_{n_y}\rangle|\varphi_{n_z}\rangle \\ &= \sqrt{n_x}\ |\varphi_{n_x-1}\rangle|\varphi_{n_y}\rangle|\varphi_{n_z}\rangle \\ &= \sqrt{n_x}\ |\varphi_{n_x-1,n_y,n_z}\rangle \qquad (18a) \\ a_x^\dagger|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle &= (a_x^\dagger|\varphi_{n_x}\rangle)\ |\varphi_{n_y}\rangle|\varphi_{n_z}\rangle \\ &= \sqrt{n_x+1}\ |\varphi_{n_x+1}\rangle|\varphi_{n_y}\rangle|\varphi_{n_z}\rangle \\ &= \sqrt{n_x+1}\ |\varphi_{n_x+1,n_y,n_z}\rangle \qquad (18b) \end{aligned}$$

Celle de a_y, $a_y^\dagger$ et a_z, $a_z^\dagger$ est bien sûr semblable.

Nous savons de plus [*cf.* équation (C-13) du Chapitre V] que :

$$|\varphi_{n_x}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_x!}}(a_x^\dagger)^{n_x}|\varphi_0\rangle \qquad (19)$$

où $|\varphi_0\rangle$ est le vecteur de $\mathcal{E}_x$ satisfaisant à la condition :

$$a_x|\varphi_0\rangle = 0 \qquad (20)$$

$|\varphi_{n_y}\rangle$ et $|\varphi_{n_z}\rangle$ ont, dans $\mathcal{E}_y$ et $\mathcal{E}_z$ respectivement, des expressions analogues. Par conséquent, toujours d'après (12) :

$$|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_x!n_y!n_z!}}(a_x^\dagger)^{n_x}(a_y^\dagger)^{n_y}(a_z^\dagger)^{n_z}|\psi_{0,0,0}\rangle \qquad (21)$$

où $|\psi_{0,0,0}\rangle$ est le produit tensoriel des états fondamentaux des trois oscillateurs à une dimension, et vérifie donc :

$$a_x|\psi_{0,0,0}\rangle = a_y|\psi_{0,0,0}\rangle = a_z|\psi_{0,0,0}\rangle = 0 \qquad (22)$$

Rappelons enfin que, comme $|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle$ est un produit tensoriel, la fonction d'onde associée est de la forme :

$$\langle \mathbf{r}|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle = \varphi_{n_x}(x)\ \varphi_{n_y}(y)\ \varphi_{n_z}(z) \qquad (23)$$

où φ_{n_x}, φ_{n_y} et φ_{n_z} sont des fonctions d'onde stationnaires de l'oscillateur harmonique à une dimension (Chap. V, § C-2). Par exemple :

$$\langle \mathbf{r}|\psi_{0,0,0}\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{3/4}\ \mathrm{e}^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2+z^2)} \qquad (24)$$

3. Dégénérescence des niveaux d'énergie

Nous avons montré, au § B-3 du Chapitre V, que H_x constitue un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_x$; il en est de même de H_y dans $\mathcal{E}_y$, et de H_z dans $\mathcal{E}_z$. D'après le § F du Chapitre II, $\{H_x, H_y, H_z\}$ est alors un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_\mathbf{r}$. Il existe donc (à un facteur près) un seul ket $|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle$ de $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ correspondant à un ensemble donné de valeurs propres de H_x, H_y et H_z, c'est-à-dire à des entiers non négatifs n_x, n_y et n_z fixés.

Par contre, H ne forme pas à lui seul un E.C.O.C., car les niveaux d'énergie E_n sont dégénérés. En effet, choisissons une valeur propre de H, $E_n = (n+3/2)\hbar\omega)$,

ce qui revient à se fixer un entier non négatif n. Tous les kets de la base $\{|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle\}$ qui vérifient :

$$n_x + n_y + n_z = n \tag{25}$$

sont vecteurs propres de H avec la valeur propre E_n.

Le degré de dégénérescence g_n de E_n est donc égal au nombre d'ensembles $\{n_x, n_y, n_z\}$ différents qui satisfont à la condition (25). Pour trouver g_n, on peut procéder comme suit : n étant fixé, choisissons d'abord n_x en lui donnant l'une des valeurs :

$$n_x = 0, 1, 2, ... n \tag{26}$$

n_x étant ainsi choisi, on doit avoir :

$$n_y + n_z = n - n_x \tag{27}$$

Il y a alors $(n - n_x + 1)$ possibilités pour le couple $\{n_y, n_z\}$:

$$\{n_y, n_z\} = \{0, n - n_x\},\ \{1, n - n_x - 1\},\ ... \{n - n_x, 0\} \tag{28}$$

L'ordre de dégénérescence g_n de E_n vaut donc :

$$g_n = \sum_{n_x=0}^{n} (n - n_x + 1) \tag{29}$$

Cette somme se calcule facilement :

$$g_n = (n+1) \sum_{n_x=0}^{n} 1 - \sum_{n_x=0}^{n} n_x = \frac{(n+1)(n+2)}{2} \tag{30}$$

Par conséquent, seul le niveau fondamental $E_0 = \dfrac{3}{2}\hbar\omega$ est non dégénéré.

Remarque:

Les kets $|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle$ constituent un système orthonormé de vecteurs propres de H, qui forme une base dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$. Comme les valeurs propres E_n de H sont dégénérées, ce système n'est pas unique. Nous verrons en particulier dans le Complément $\mathrm{B}_{\mathrm{VII}}$ que l'on peut utiliser, pour résoudre l'équation (6), un ensemble de constantes du mouvement différent de $\{H_x, H_y, H_z\}$: on obtient ainsi une base de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ différente de la précédente, bien qu'encore constituée de vecteurs propres de H ; les kets de cette nouvelle base sont des combinaisons linéaires orthonormées des $|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle$ appartenant à chacun des sous-espaces propres de H, c'est-à-dire correspondant à une valeur fixée de la somme $n_x + n_y + n_z$.

Complément F_V

Oscillateur harmonique chargé placé dans un champ électrique uniforme

L'oscillateur harmonique à une dimension étudié au Chapitre V est constitué par une particule de masse m et d'énergie potentielle :

$$V(X) = \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \tag{1}$$

Supposons de plus que cette particule porte une charge q et qu'elle est plongée dans un champ électrique uniforme $\mathscr{E}$, parallèle à Ox. Quels sont alors ses états stationnaires et les énergies correspondantes ?

L'énergie potentielle classique d'une particule placée dans un champ uniforme $\mathscr{E}$ vaut [1] :

$$w(\mathscr{E}) = -q\mathscr{E}x \tag{2}$$

Pour obtenir en mécanique quantique l'opérateur hamiltonien $H'(\mathscr{E})$ en présence du champ $\mathscr{E}$, il faut donc ajouter à l'énergie potentielle (1) de l'oscillateur harmonique le terme :

$$W(\mathscr{E}) = -q\mathscr{E}X \tag{3}$$

ce qui donne :

$$H'(\mathscr{E}) = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 - q\mathscr{E}X \tag{4}$$

Le problème est donc de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de cet opérateur. Dans ce but, nous allons utiliser deux méthodes différentes : en premier lieu, nous allons raisonner directement sur l'équation aux valeurs propres de $H'(\mathscr{E})$ en représentation $\{|x\rangle\}$, les résultats obtenus ayant une interprétation physique très simple ; nous montrerons ensuite comment le problème peut être résolu à partir d'un calcul purement opératoriel.

1. Nous gardons la convention selon laquelle l'énergie potentielle de la particule est nulle en $x = 0$.

1. Equation aux valeurs propres de $H'(\mathscr{E})$ en représentation $\{|x\rangle\}$

Soit $|\varphi'\rangle$ un vecteur propre de $H'(\mathscr{E})$:

$$H'(\mathscr{E})|\varphi'\rangle = E'|\varphi'\rangle \tag{5}$$

En utilisant (4), on peut écrire cette équation en représentation $\{|x\rangle\}$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - q\mathscr{E}x\right]\varphi'(x) = E'\varphi'(x) \tag{6}$$

Dans le premier membre de (6), groupons dans un carré les termes en x^2 et en x :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(x - \frac{q\mathscr{E}}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2}\right]\varphi'(x) = E'\varphi'(x) \tag{7}$$

Remplaçons alors la variable x par une nouvelle variable u, en posant :

$$u = x - \frac{q\mathscr{E}}{m\omega^2} \tag{8}$$

φ' est alors, par l'intermédiaire de x, une fonction de u, et l'équation (7) devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}u^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 u^2\right]\varphi'(u) = E''\varphi'(u) \tag{9}$$

avec :

$$E'' = E' + \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2} \tag{10}$$

On voit alors que l'équation (9) est la même que celle qui permet d'obtenir, en représentation $\{|x\rangle\}$, les états stationnaires de l'oscillateur harmonique en l'absence de champ électrique [*cf.* Chap. V, relation (A-17)]. Nous avons donc déjà résolu cette équation, et nous savons que les valeurs acceptables de E'' sont données par :

$$E''_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{11}$$

(où n est un nombre entier positif ou nul).

Les égalités (10) et (11) nous montrent qu'en présence du champ électrique, les énergies E' des états stationnaires de l'oscillateur harmonique sont modifiées :

$$E'_n(\mathscr{E}) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2} \tag{12}$$

Le spectre de l'oscillateur harmonique est donc décalé “en bloc” de la quantité $q^2\mathscr{E}^2/2m\omega^2$.

Quant aux fonctions propres $\varphi'_n(x)$ associées aux énergies (12), elles s'obtiennent toutes, à partir des $\varphi_n(x)$, par une même translation ; en effet, la solution de (9) correspondant à une valeur donnée de n est $\varphi_n(u)$ [où la fonction φ_n est par exemple donnée par la formule (35) du Complément B_V], et d'après (8), on a :

$$\varphi'_n(x) = \varphi_n\left(x - \frac{q\mathscr{E}}{m\omega^2}\right) \tag{13}$$

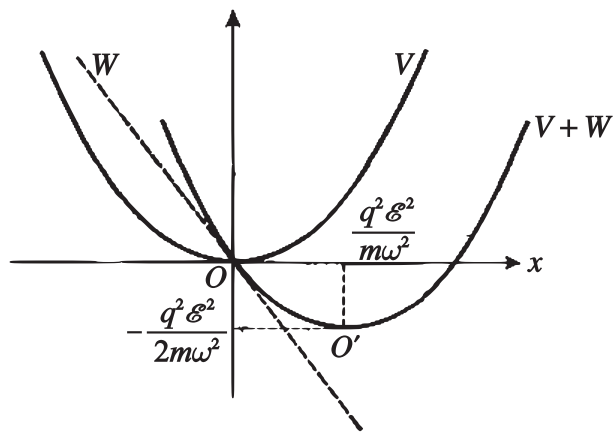


FIGURE *1 – La présence d'un champ électrique uniforme $\mathscr{E}$ a pour effet d'ajouter un terme linéaire W à l'énergie potentielle V de l'oscillateur harmonique ; le potentiel total $V + W$ est alors représenté par une parabole déplacée.*

Cette translation provient physiquement du fait que le champ électrique exerce une force sur la particule[2].

Remarque:

Le changement de variable donné en (8) nous a permis de ramener le cas où le champ électrique est quelconque à un problème déjà résolu, celui où $\mathscr{E}$ est nul ; le seul effet du champ électrique est un changement d'origine des abscisses [*cf.* (13)] et des énergies [*cf.* (12)]. Ce résultat se comprend d'ailleurs bien graphiquement (*cf.* Fig. 1) : lorsque $\mathscr{E}$ est nul, l'énergie potentielle $V(x)$ est représentée par une parabole de sommet O ; lorsque $\mathscr{E}$ n'est pas nul, il faut ajouter à cette énergie potentielle la quantité $-q\mathscr{E}x$, qui correspond à la droite en pointillés de cette figure ; la courbe qui représente $V + W$ est à nouveau une parabole, de sorte que, en présence du champ $\mathscr{E}$, on a encore un oscillateur harmonique. Les deux paraboles étant superposables, elles correspondent à une même valeur de ω et donc à des écarts énergétiques égaux entre les niveaux. Cependant, leurs sommets O et O' sont différents, et l'on retrouve bien les formules (12) et (13).

2. Discussion physique

2-a. Susceptibilité électrique d'un électron élastiquement lié

Dans certaines situations, les électrons d'un atome ou d'une molécule se comportent à une bonne approximation comme s'ils étaient "élastiquement liés", c'est-

2. On voit sur (13) que la fonction $\varphi'_n(x)$ est obtenue à partir de $\varphi_n(x)$ par une translation de $q\mathscr{E}/m\omega^2$; si le produit $q\mathscr{E}$ est positif, la translation se fait dans le sens positif de l'axe des x, qui est bien également celui de la force exercée par $\mathscr{E}$.

à-dire comme si chacun d'eux constituait un oscillateur harmonique. Nous le démontrerons pour les atomes dans le Complément A_{XIII}, à partir de la théorie des perturbations dépendant du temps.

La contribution de chaque électron au moment dipolaire électrique de l'atome est décrite par l'opérateur :

$$D = qX \tag{14}$$

où q est la charge de l'électron ($q < 0$) et X l'observable position correspondante. Nous allons étudier ici la valeur moyenne de D dans le cadre du modèle de l'électron élastiquement lié.

En l'absence de champ électrique, la valeur moyenne du moment dipolaire électrique dans un état stationnaire de l'oscillateur est nulle :

$$\langle D \rangle = q\langle \varphi_n | X | \varphi_n \rangle = 0 \tag{15}$$

[voir formules (D-1) du Chapitre V].

Supposons maintenant que le champ $\mathscr{E}$ soit établi de façon suffisamment lente pour que l'état de l'électron passe progressivement de $|\varphi_n\rangle$ à $|\varphi'_n\rangle$ (n restant le même). Le moment dipolaire moyen est cette fois différent de zéro ; en effet :

$$\langle D \rangle' = q \; \langle \varphi'_n | X | \varphi'_n \rangle = q \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \; x \; |\varphi'_n(x)|^2 \tag{16}$$

En utilisant (8) et (13), on obtient :

$$\langle D \rangle' = q \int_{-\infty}^{+\infty} u \; |\varphi_n(u)|^2 \; \mathrm{d}u + \frac{q^2 \mathscr{E}}{m\omega^2} \int_{-\infty}^{+\infty} u \; |\varphi_n(u)|^2 \; \mathrm{d}u = \frac{q^2 \mathscr{E}}{m\omega^2} \tag{17}$$

car la première intégrale est nulle par symétrie. $\langle D \rangle'$ est donc proportionnel à $\mathscr{E}$; dans ce modèle, la susceptibilité électrique de l'électron atomique considéré vaut :

$$\chi = \frac{\langle D \rangle'}{\mathscr{E}} = \frac{q^2}{m\omega^2} \tag{18}$$

Elle est positive quel que soit le signe de q.

L'interprétation physique du résultat (18) est simple : le champ électrique a pour effet de déplacer la position d'équilibre classique de l'électron, c'est-à-dire la valeur moyenne de sa position en mécanique quantique [voir formule (13)], ce qui se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire induit ; la décroissance de χ lorsque ω augmente correspond au fait que l'oscillateur est d'autant moins facile à déformer que la force de rappel (proportionnelle à ω^2) est plus grande.

2-b. Interprétation du déplacement d'énergie

On peut, dans le cadre du modèle que nous venons de décrire, interpréter la formule (12) en calculant la variation de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle moyennes de l'électron lorsqu'il passe de l'état $|\varphi_n\rangle$ à l'état $|\varphi'_n\rangle$.

La variation d'énergie cinétique est en fait nulle (ce qui se comprend bien intuitivement à partir de la Figure 1, par exemple) :

$$\left\langle \frac{P^2}{2m} \right\rangle' - \left\langle \frac{P^2}{2m} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n'^*(x) \; \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \varphi_n'(x) \; \mathrm{d}x - \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^*(x) \; \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \varphi_n(x) \; \mathrm{d}x \right] = 0 \quad (19)$$

d'après la formule (13).

D'autre part, la variation d'énergie potentielle peut être décomposée en deux termes :

— le premier $\langle W(\mathscr{E})\rangle'$ correspond à l'énergie potentielle électrique du dipôle dans le champ $\mathscr{E}$; comme dipôle et champ sont parallèles, on a d'après (17) :

$$\langle W(\mathscr{E})\rangle' = -\mathscr{E}\langle D\rangle' = -\frac{q^2\mathscr{E}^2}{m\omega^2} \quad (20)$$

— le deuxième, $\langle V(X)\rangle' - \langle V(X)\rangle$, est dû à la modification, par le champ électrique, de la fonction d'onde du niveau repéré par le nombre quantique n : l'énergie potentielle “élastique” de la particule varie donc de :

$$\langle V(X)\rangle' - \langle V(X)\rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \, |\varphi_n'(x)|^2 \, \mathrm{d}x - \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \, |\varphi_n(x)|^2 \, \mathrm{d}x \right] \quad (21)$$

La première intégrale peut être calculée en utilisant (13) et le changement de variable (8) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \; |\varphi_n'(x)|^2 \; \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \; |\varphi_n(u)|^2 \; \mathrm{d}u + \frac{2q\mathscr{E}}{m\omega^2} \int_{-\infty}^{+\infty} u \; |\varphi_n(u)|^2 \; \mathrm{d}u + \left(\frac{q\mathscr{E}}{m\omega^2}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_n(u)|^2 \; \mathrm{d}u \quad (22)$$

Comme $\varphi_n(u)$ est normée, et que l'intégrale de $u|\varphi_n(u)|^2$ est nulle par symétrie, on obtient finalement :

$$\langle V(X)\rangle' - \langle V(X)\rangle = \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2} \quad (23)$$

On comprend que ce résultat soit positif, puisque le champ électrique éloigne la particule du point O et l'attire dans une région où l'énergie potentielle “élastique” $V(x)$ est plus grande.

En ajoutant (20) et (23), on retrouve le fait que l'énergie de l'état $|\varphi_n'\rangle$ est inférieure de $q^2\mathscr{E}^2/2m\omega^2$ à celle de l'état $|\varphi_n\rangle$.

3. Utilisation de l'opérateur translation

Nous allons voir dans ce paragraphe qu'au lieu de se placer en représentation $\{|x\rangle\}$ comme nous l'avons fait jusqu'ici, il est possible de raisonner directement

sur l'opérateur $H'(\mathscr{E})$ donné en (4). Plus précisément, nous allons montrer qu'une transformation unitaire (qui correspond à une translation de la fonction d'onde sur l'axe des x) permet de passer de l'opérateur $H = H'(\mathscr{E} = 0)$, dont les vecteurs propres et valeurs propres ont été déterminés dans le Chapitre V, à l'opérateur $H'(\mathscr{E})$ (à une constante additive près qui ne change pas les vecteurs propres).

Considérons donc l'opérateur :

$$U(\lambda) = \mathrm{e}^{-\lambda(a-a^\dagger)} \tag{24}$$

où λ est une constante réelle. Son adjoint $U^\dagger(\lambda)$ est :

$$U^\dagger(\lambda) = \mathrm{e}^{\lambda(a-a^\dagger)} \tag{25}$$

On voit aisément que :

$$U(\lambda)\, U^\dagger(\lambda) = U^\dagger(\lambda)\, U(\lambda) = 1 \tag{26}$$

$U(\lambda)$ est donc un opérateur unitaire. Dans la transformation unitaire correspondante, H devient :

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= U(\lambda)\, H\, U^\dagger(\lambda) \\ &= \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + U(\lambda)\, a^\dagger a\, U^\dagger(\lambda)\right] \end{aligned} \tag{27}$$

Il nous faut calculer l'opérateur :

$$U(\lambda)\, a^\dagger a\, U^\dagger(\lambda) = \tilde{a}^\dagger \tilde{a} \tag{28}$$

avec :

$$\begin{aligned} \tilde{a} &= U(\lambda)\, a\, U^\dagger(\lambda) \\ \tilde{a}^\dagger &= U(\lambda)\, a^\dagger\, U^\dagger(\lambda) \end{aligned} \tag{29}$$

Pour obtenir $\tilde{a}$ et $\tilde{a}^\dagger$, utilisons la formule (63) du Complément B_{II} (qui peut être appliquée ici, car le commutateur de a et $a^\dagger$ est égal à 1), ce qui donne :

$$\begin{aligned} U(\lambda) &= \mathrm{e}^{-\lambda a + \lambda a^\dagger} = \mathrm{e}^{-\lambda a}\, \mathrm{e}^{\lambda a^\dagger} \mathrm{e}^{\lambda^2/2} \\ U^\dagger(\lambda) &= \mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger + \lambda a} = \mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger}\, \mathrm{e}^{\lambda a} \mathrm{e}^{-\lambda^2/2} \end{aligned} \tag{30}$$

D'autre part la formule (51) du Complément B_{II} permet d'écrire :

$$\begin{cases} \left[\mathrm{e}^{-\lambda a}, a^\dagger\right] = -\lambda\, \mathrm{e}^{-\lambda a} \\[2ex] \left[\mathrm{e}^{\lambda a^\dagger}, a\right] = -\lambda\, \mathrm{e}^{\lambda a^\dagger} \end{cases} \tag{31}$$

c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{-\lambda a} a^\dagger\, \mathrm{e}^{\lambda a} &= a^\dagger - \lambda \\ \mathrm{e}^{\lambda a^\dagger}\, a\, \mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger} &= a - \lambda \end{aligned} \tag{32}$$

Il vient alors :

$$\begin{aligned}\tilde{a} &= \mathrm{e}^{-\lambda a}\,\mathrm{e}^{\lambda a^\dagger}\,a\,\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger}\,\mathrm{e}^{\lambda a} \\ &= \mathrm{e}^{-\lambda a}(a-\lambda)\mathrm{e}^{\lambda a} = a - \lambda \end{aligned} \tag{33}$$

et de même :

$$\tilde{a}^\dagger = a^\dagger - \lambda \tag{34}$$

$\tilde{H}$ est donc donné par :

$$\begin{aligned}\tilde{H} &= \hbar\omega\left[\frac{1}{2} + (a^\dagger - \lambda)(a-\lambda)\right] \\ &= \hbar\omega\left[\frac{1}{2} + a^\dagger a - \lambda(a+a^\dagger) + \lambda^2\right] \\ &= H - \lambda\hbar\omega(a+a^\dagger) + \lambda^2\hbar\omega \end{aligned} \tag{35}$$

Comme $(a + a^\dagger)$ est proportionnel à l'opérateur X [formules (B-1) et (B-7) du Chapitre V], il suffit de poser :

$$\lambda = \frac{q\mathscr{E}}{\omega}\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \tag{36}$$

pour obtenir :

$$\tilde{H} = H - q\mathscr{E}X + \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2} = H'(\mathscr{E}) + \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2} \tag{37}$$

Les deux opérateurs $\tilde{H}$ et $H'(\mathscr{E})$ ont donc mêmes vecteurs propres, et leurs valeurs propres diffèrent de $q^2\mathscr{E}^2/2m\omega^2$. Or on sait (*cf.* Complément $\mathrm{C_{II}}$, § 2) que, si les vecteurs propres de H sont les kets $|\varphi_n\rangle$, ceux de $\tilde{H}$ sont les kets :

$$|\tilde{\varphi}_n\rangle = U(\lambda)|\varphi_n\rangle \tag{38}$$

et que les valeurs propres correspondantes de H et $\tilde{H}$ sont les mêmes. Les états stationnaires $|\varphi'_n\rangle$ de l'oscillateur harmonique en présence du champ $\mathscr{E}$ seront donc les états $|\tilde{\varphi}_n\rangle$ donnés par (38), la valeur propre associée de $H'(\mathscr{E})$ étant d'après (37) :

$$E'_n(\mathscr{E}) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2} \tag{39}$$

On retrouve bien la formule (12) du paragraphe précédent. Quant à l'expression (38) des vecteurs propres, on peut la mettre sous la forme :

$$|\varphi'_n\rangle = |\tilde{\varphi}_n\rangle = \mathrm{e}^{-i\frac{q\mathscr{E}}{m\hbar\omega^2}P}|\varphi_n\rangle \tag{40}$$

en utilisant (24) et (36), ainsi que les formules (B-1) et (B-7) du Chapitre V. Nous avons interprété, dans le Complément $\mathrm{E_{II}}$, l'opérateur $\mathrm{e}^{-iaP/\hbar}$ comme l'opérateur de translation d'une distance (algébrique) a le long de Ox ; $|\varphi'_n\rangle$ est donc l'état obtenu à partir de $|\varphi_n\rangle$ par une translation de $q\mathscr{E}/m\omega^2$. C'est bien ce qu'indique la formule (13).

Références :

Electron élastiquement lié : voir références du Complément $\mathrm{A_{XIII}}$.

Complément G_V

Etats cohérents “quasi classiques” de l’oscillateur harmonique

Les propriétés des états stationnaires $|\varphi_n\rangle$ de l’oscillateur harmonique ont été étudiées dans le Chapitre V ; par exemple, dans le § D, nous avons vu que les valeurs moyennes $\langle X\rangle$ et $\langle P\rangle$ de la position et de l’impulsion de l’oscillateur sont nulles dans un tel état. Or, en mécanique classique, il est bien connu que la position x et l’impulsion p sont des fonctions oscillantes du temps, qui ne peuvent rester constamment nulles que si l’énergie du mouvement l’est également [*cf.* Chap. V, relations (A-5) et (A-8)]. On sait d’autre part que la mécanique quantique doit donner les mêmes résultats que la mécanique classique à la limite où l’oscillateur harmonique a une énergie très supérieure au quantum $\hbar\omega$ (limite des grands nombres quantiques).

On peut donc poser la question suivante : est-il possible de construire des états quantiques qui conduisent à des prévisions physiques pratiquement identiques aux prévisions classiques, au moins pour un oscillateur macroscopique ? Nous allons voir dans ce complément que de tels états quantiques existent ; ce sont des superpositions linéaires cohérentes de tous les états $|\varphi_n\rangle$, que nous désignerons par “états quasi classiques” ou encore par “états cohérents de l’oscillateur harmonique”.

Le problème que nous nous posons ici présente un intérêt très général en mécanique quantique. En effet, comme nous l’avons vu dans l’introduction du Chapitre V et dans le Complément A_V, de très nombreux systèmes physiques sont assimilables à un oscillateur harmonique, du moins en première approximation. Pour tous ces systèmes, il est intéressant de comprendre, dans le cadre de la mécanique

quantique, comment on passe progressivement du cas où les résultats donnés par l'approximation classique sont suffisants à celui où les effets quantiques sont prépondérants. Le rayonnement électromagnétique fournit un exemple très important d'un tel système : suivant les expériences, il manifeste son caractère quantique (cas de l'expérience discutée au § A-2-a du Chapitre I, où le flux lumineux est très faible), ou au contraire peut être traité classiquement. Les "états cohérents" du rayonnement électromagnétique ont d'ailleurs été introduits récemment par Glauber, et sont actuellement utilisés de façon courante dans le domaine de l'optique quantique.

La position, l'impulsion et l'énergie d'un oscillateur harmonique sont décrites en mécanique quantique par des opérateurs qui ne commutent pas ; ce sont des grandeurs physiques incompatibles. Il ne peut donc être question de construire un état dans lequel elles seraient toutes trois parfaitement déterminées. Nous nous contenterons de chercher un vecteur d'état tel que, quel que soit t, les valeurs moyennes $\langle X\rangle$, $\langle P\rangle$, et $\langle H\rangle$ soient aussi proches que possible des valeurs classiques correspondantes. Ceci nous conduira à un compromis où aucune de ces trois observables n'est parfaitement connue ; nous verrons toutefois que les écarts quadratiques moyens ΔX, ΔP et ΔH sont, à la limite macroscopique, complètement négligeables.

1. Recherche des états quasi classiques

1-a. Introduction du paramètre α_0 pour caractériser un mouvement classique

Les équations classiques du mouvement d'un oscillateur harmonique à une dimension, de masse m et de pulsation ω, s'écrivent :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x(t) = \dfrac{1}{m}p(t) & \text{(1a)} \\[2ex] \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}p(t) = -m\omega^2\, x(t) & \text{(1b)} \end{cases}$$

Les calculs quantiques que nous développerons plus loin seront plus simples si nous introduisons dès maintenant les quantités sans dimensions :

$$\begin{cases} \hat{x}(t) = \beta\, x(t) \\[2ex] \hat{p}(t) = \dfrac{1}{\hbar\beta}\, p(t) \end{cases} \tag{2}$$

où :

$$\beta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{3}$$

Les équations (1) s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{x}(t) = \omega\, \hat{p}(t) & \text{(4a)} \\[2ex] \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{p}(t) = -\omega\, \hat{x}(t) & \text{(4b)} \end{cases}$$

L'état classique de l'oscillateur harmonique est déterminé à l'instant t lorsqu'on connaît à cet instant sa position $x(t)$ et son impulsion $p(t)$, c'est-à-dire encore $\hat{x}(t)$ et $\hat{p}(t)$. Réunissons alors ces deux nombres réels en un seul nombre complexe sans dimension $\alpha(t)$, défini par :

$$\alpha(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\hat{x}(t) + i\,\hat{p}(t)\right] \tag{5}$$

L'ensemble des deux équations (4) est équivalent à l'équation unique :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\alpha(t) = -i\omega\,\alpha(t) \tag{6}$$

dont la solution est :

$$\alpha(t) = \alpha_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t} \tag{7}$$

où l'on a posé :

$$\alpha_0 = \alpha(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\hat{x}(0) + i\,\hat{p}(0)\right] \tag{8}$$

Considérons alors, dans le plan complexe, les points M_0 et M, images des nombres complexes α_0 et $\alpha(t)$ [Fig. 1]. Le point M coïncide avec M_0 à $t = 0$ et décrit, à la vitesse angulaire $-\omega$, le cercle de centre O et de rayon OM_0.

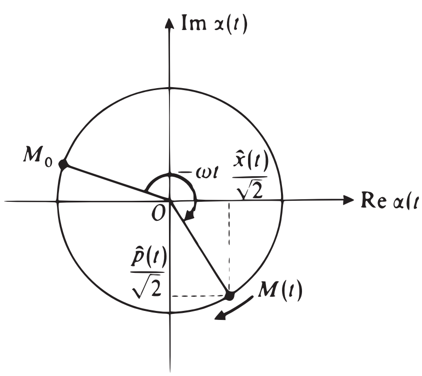


FIGURE *1 – Le point $M(t)$, image du nombre complexe $\alpha(t)$ caractérisant à chaque instant l'état de l'oscillateur harmonique, se déplace sur un cercle à la vitesse angulaire $-\omega$. L'abscisse et l'ordonnée de M donnent la position et l'impulsion de l'oscillateur.*

Comme les coordonnées de M sont, d'après (5), égales à $\hat{x}(t)/\sqrt{2}$ et $\hat{p}(t)/\sqrt{2}$, on obtient ainsi une représentation géométrique très simple de l'évolution temporelle de l'état du système. Chaque mouvement possible, correspondant à des conditions initiales données, est entièrement caractérisé par le point M_0 (le module de α_0 donne l'amplitude de l'oscillation, l'argument de α_0 sa phase), c'est-à-dire par le nombre complexe α_0. On a d'ailleurs, d'après (5) et (7) :

$$\begin{cases} \hat{x}(t) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t} + \alpha_0^*\,\mathrm{e}^{i\omega t}\right] & \text{(9a)} \\[2ex] \hat{p}(t) = -\dfrac{i}{\sqrt{2}}\left[\alpha_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t} - \alpha_0^*\,\mathrm{e}^{i\omega t}\right] & \text{(9b)} \end{cases}$$

Quant à l'énergie classique $\mathcal{H}$ du système, elle est constante au cours du temps et égale à :

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{2m}[p(0)]^2 + \frac{1}{2}m\omega^2[x(0)]^2 \\ &= \frac{\hbar\omega}{2}\left\{[\hat{x}(0)]^2 + [\hat{p}(0)]^2\right\}\end{aligned} \tag{10}$$

ce qui donne, compte tenu de (8) :

$$\mathcal{H} = \hbar\omega|\alpha_0|^2 \tag{11}$$

Pour un oscillateur macroscopique, l'énergie $\mathcal{H}$ est très supérieure au quantum $\hbar\omega$, de sorte que :

$$|\alpha_0| \gg 1 \tag{12}$$

1-b. Conditions définissant les états quasi classiques

Nous cherchons un état quantique pour lequel les valeurs moyennes $\langle X\rangle$, $\langle P\rangle$, et $\langle H\rangle$ soient pratiquement égales, à chaque instant, aux valeurs x, p et $\mathcal{H}$ correspondant à un mouvement classique donné.

Pour calculer $\langle X\rangle$, $\langle P\rangle$, et $\langle H\rangle$, nous utilisons les expressions :

$$\begin{aligned}\hat{X} &= \beta X = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger) \\ \hat{P} &= \frac{1}{\hbar\beta}P = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a - a^\dagger)\end{aligned} \tag{13}$$

et :

$$H = \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) \tag{14}$$

Pour un état $|\psi(t)\rangle$ quelconque, l'évolution dans le temps de l'élément de matrice $\langle a\rangle(t) = \langle\psi(t)|a|\psi(t)\rangle$ est donné par (*cf.* § D-1-d du Chapitre III) :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle a\rangle(t) = \langle[a, H]\rangle(t) \tag{15}$$

Or :

$$[a, H] = \hbar\omega[a, a^\dagger a] = \hbar\omega\, a \tag{16}$$

ce qui entraîne :

$$i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle a\rangle(t) = \omega\langle a\rangle(t) \tag{17}$$

c'est-à-dire :

$$\langle a\rangle(t) = \langle a\rangle(0)\,\mathrm{e}^{-i\omega t} \tag{18}$$

L’évolution de $\langle a^\dagger\rangle(t) = \langle\psi(t)|a^\dagger|\psi(t)\rangle$ obéit à l’équation complexe conjuguée :

$$\begin{aligned}\langle a^\dagger\rangle(t) &= \langle a^\dagger\rangle(0)\,\mathrm{e}^{i\omega t}\\ &= \langle a\rangle^*(0)\,\mathrm{e}^{i\omega t}\end{aligned} \tag{19}$$

(18) et (19) sont analogues à l’équation classique (7).

Reportons (18) et (19) dans (13). Il vient :

$$\begin{cases}\langle \hat{X}\rangle(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\langle a\rangle(0)\,\mathrm{e}^{-i\omega t} + \langle a\rangle^*(0)\,\mathrm{e}^{i\omega t}\right]\\[2ex] \langle \hat{P}\rangle(t) = -\dfrac{i}{\sqrt{2}}\left[\langle a\rangle(0)\,\mathrm{e}^{-i\omega t} - \langle a\rangle^*(0)\,\mathrm{e}^{i\omega t}\right]\end{cases} \tag{20}$$

Comparons ces résultats avec (9) ; nous voyons que, pour avoir à un instant t quelconque :

$$\begin{cases}\langle \hat{X}\rangle(t) = \hat{x}(t)\\[2ex] \langle \hat{P}\rangle(t) = \hat{p}(t)\end{cases} \tag{21}$$

il est nécessaire et suffisant de poser à l’instant $t = 0$ la condition :

$$\langle a\rangle(0) = \alpha_0 \tag{22}$$

α_0 étant le paramètre complexe qui caractérise le mouvement classique que l’on cherche à reproduire quantiquement le mieux possible. Le vecteur d’état normé $|\psi(t)\rangle$ de l’oscillateur doit donc remplir une première condition :

$$\langle\psi(0)|a|\psi(0)\rangle = \alpha_0 \tag{23}$$

Il nous reste maintenant à imposer à la valeur moyenne :

$$\langle H\rangle = \hbar\omega\langle a^\dagger a\rangle(0) + \frac{\hbar\omega}{2} \tag{24}$$

d’être égale à l’énergie classique $\mathcal{H}$ donnée par (11) ; comme, pour un oscillateur classique, $|\alpha_0|$ est très grand devant 1 [*cf.* (12)], nous négligerons le terme $\hbar\omega/2$ (d’origine purement quantique ; voir § D-2 du Chapitre V) devant $\hbar\omega|\alpha_0|^2$, de sorte que la deuxième condition sur le vecteur d’état s’écrit :

$$\langle a^\dagger a\rangle(0) = |\alpha_0|^2 \tag{25}$$

c’est-à-dire encore :

$$\langle\psi(0)|a^\dagger a|\psi(0)\rangle = |\alpha_0|^2 \tag{26}$$

Nous allons voir que les conditions (23) et (26) suffisent à déterminer le vecteur d’état normé $|\psi(0)\rangle$ (à un facteur de phase près).

1-c. Les états quasi classiques sont vecteurs propres de l'opérateur a

Introduisons l'opérateur $b(\alpha_0)$ défini par :

$$b(\alpha_0) = a - \alpha_0 \tag{27}$$

On a alors :

$$b^\dagger(\alpha_0)\, b(\alpha_0) = a^\dagger a - \alpha_0 a^\dagger - \alpha_0^* a + \alpha_0^* \alpha_0 \tag{28}$$

et le carré de la norme du ket $b(\alpha_0)|\psi(0)\rangle$ est :

$$\begin{aligned} \langle\psi(0)|b^\dagger(\alpha_0)\, b(\alpha_0)|\psi(0)\rangle = \\ \langle\psi(0)|a^\dagger a|\psi(0)\rangle - \alpha_0\langle\psi(0)|a^\dagger|\psi(0)\rangle \\ - \alpha_0^*\langle\psi(0)|a|\psi(0)\rangle + \alpha_0^*\alpha_0 \end{aligned} \tag{29}$$

Reportons dans cette égalité les conditions (23) et (26) ; il vient :

$$\langle\psi(0)|b^\dagger(\alpha_0)\, b(\alpha_0)|\psi(0)\rangle = \alpha_0^*\alpha_0 - \alpha_0\alpha_0^* - \alpha_0^*\alpha_0 + \alpha_0^*\alpha_0 = 0 \tag{30}$$

Le ket $b(\alpha_0)|\psi(0)\rangle$, de norme nulle, est donc nul :

$$b(\alpha_0)|\psi(0)\rangle = 0 \tag{31}$$

c'est-à-dire :

$$a|\psi(0)\rangle = \alpha_0|\psi(0)\rangle \tag{32}$$

Réciproquement, si le vecteur $|\psi(0)\rangle$ normé vérifie cette égalité, il est évident que les conditions (23) et (26) sont satisfaites.

Le résultat auquel nous arrivons est donc le suivant : l'état quasi classique, associé à un mouvement classique caractérisé par le paramètre α_0, est tel que $|\psi(0)\rangle$ est vecteur propre de l'opérateur a avec la valeur propre α_0.

Dans la suite, nous désignerons par $|\alpha\rangle$ le vecteur propre de a de valeur propre α :

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \tag{33}$$

[nous montrons plus loin que la solution de (33) est unique à un facteur près].

2. Propriétés des états $|\alpha\rangle$

2-a. Développement de $|\alpha\rangle$ sur la base des états stationnaires $|\varphi_n\rangle$

Déterminons le ket $|\alpha\rangle$ solution de (33) en utilisant un développement sur les états $|\varphi_n\rangle$:

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n(\alpha)|\varphi_n\rangle \tag{34}$$

On a alors :

$$a|\alpha\rangle = \sum_n c_n(\alpha)\sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle \tag{35}$$

et, en reportant cette égalité dans (33), on obtient :

$$c_{n+1}(\alpha) = \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}} c_n(\alpha) \tag{36}$$

Cette relation permet de déterminer par récurrence tous les coefficients $c_n(\alpha)$ en fonction de $c_0(\alpha)$:

$$c_n(\alpha) = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} c_0(\alpha) \tag{37}$$

Il s’ensuit que, lorsque $c_0(\alpha)$ est fixé, tous les $c_n(\alpha)$ le sont également ; le vecteur $|\alpha\rangle$ est donc unique, à un facteur multiplicatif près. Nous conviendrons de choisir $c_0(\alpha)$ réel et positif, et de normer le ket $|\alpha\rangle$, ce qui le détermine complètement. Les coefficients $c_n(\alpha)$ vérifient dans ce cas :

$$\sum_n |c_n(\alpha)|^2 = 1 \tag{38}$$

c’est-à-dire :

$$|c_0(\alpha)|^2 \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = |c_0(\alpha)|^2 \, \mathrm{e}^{|\alpha|^2} = 1 \tag{39}$$

Avec la convention que nous avons prise :

$$c_0(\alpha) = \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2} \tag{40}$$

et finalement :

$$|\alpha\rangle = \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |\varphi_n\rangle \tag{41}$$

2-b. Valeurs possibles de l’énergie dans un état $|\alpha\rangle$

Considérons un oscillateur dans l’état $|\alpha\rangle$. On voit sur (41) qu’une mesure de l’énergie peut donner le résultat $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ avec la probabilité :

$$\mathcal{P}_n(\alpha) = |c_n(\alpha)|^2 = \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \mathrm{e}^{-|\alpha|^2} \tag{42}$$

La distribution des probabilités $\mathcal{P}_n(\alpha)$ que nous obtenons est donc une distribution de Poisson. Comme :

$$\mathcal{P}_n(\alpha) = \frac{|\alpha|^2}{n} \mathcal{P}_{n-1}(\alpha) \tag{43}$$

on peut aisément vérifier que $\mathcal{P}_n(\alpha)$ est maximale lorsque :

$$n = \text{ partie entière de } |\alpha|^2 \tag{44}$$

Pour calculer la valeur moyenne $\langle H \rangle_\alpha$ de l’énergie, on peut utiliser (42) et l’expression :

$$\langle H \rangle_\alpha = \sum_n \mathcal{P}_n(\alpha) \left[n + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega \tag{45}$$

Il est toutefois plus rapide de remarquer que, la relation adjointe de (33) étant :

$$\langle\alpha|a^\dagger = \alpha^*\langle\alpha| \tag{46}$$

on a :

$$\langle\alpha|a^\dagger a|\alpha\rangle = \alpha^*\alpha \tag{47}$$

et donc :

$$\langle H\rangle_\alpha = \hbar\omega\langle\alpha|\left[a^\dagger a + \frac{1}{2}\right]|\alpha\rangle = \hbar\omega\left[|\alpha|^2 + \frac{1}{2}\right] \tag{48}$$

En comparant ce résultat à (44), on constate que, lorsque $|\alpha| \gg 1$, $\langle H\rangle_\alpha$ est peu différente, en valeur relative, de l'énergie E_n correspondant à la valeur maximale de $\mathcal{P}_n(\alpha)$.

Calculons la valeur moyenne $\langle H^2\rangle_\alpha$:

$$\langle H^2\rangle_\alpha = \hbar^2\omega^2\langle\alpha|\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right)^2|\alpha\rangle \tag{49}$$

En utilisant (33) et le fait que $[a, a^\dagger] = 1$, on obtient facilement :

$$\langle H^2\rangle_\alpha = \hbar^2\omega^2\left[|\alpha|^4 + 2|\alpha|^2 + \frac{1}{4}\right] \tag{50}$$

d'où l'on déduit :

$$\Delta H_\alpha = \hbar\omega|\alpha| \tag{51}$$

Comparons (48) et (51) ; ces égalités montrent que, si $|\alpha|$ est très grand, on a :

$$\frac{\Delta H_\alpha}{\langle H\rangle_\alpha} \simeq \frac{1}{|\alpha|} \ll 1 \tag{52}$$

L'énergie de l'état $|\alpha\rangle$ est, en valeur relative, très bien définie.

Remarque:

Comme :

$$H = \left(N + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{53}$$

on obtient immédiatement à partir de (48) et (51) :

$$\begin{cases} \langle N\rangle_\alpha = |\alpha|^2 \\ \\ \Delta N_\alpha = |\alpha| \end{cases} \tag{54}$$

On voit ainsi que, pour obtenir un état quasi classique, il faut superposer linéairement un très grand nombre d'états $|\varphi_n\rangle$, puisque $\Delta N_\alpha \gg 1$. Cependant, la dispersion sur N est très faible en valeur relative :

$$\frac{\Delta N_\alpha}{\langle N\rangle_\alpha} = \frac{1}{|\alpha|} \ll 1 \tag{55}$$

2-c. Calcul de $\langle X\rangle$, $\langle P\rangle$, ΔX et ΔP dans un état $|\alpha\rangle$

Les valeurs moyennes $\langle X\rangle$ et $\langle P\rangle$ peuvent être obtenues en exprimant X et P en fonction de a et $a^\dagger$ [formule (13)], et en utilisant (33) et (46) ; il vient :

$$\langle X\rangle_\alpha = \langle\alpha|X|\alpha\rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\,\mathrm{Re}(\alpha) \qquad (56)$$
$$\langle P\rangle_\alpha = \langle\alpha|P|\alpha\rangle = \sqrt{2m\hbar\omega}\,\mathrm{Im}(\alpha)$$

Un calcul analogue et sans difficultés donnerait :

$$\langle X^2\rangle_\alpha = \frac{\hbar}{2m\omega}\left[(\alpha+\alpha^*)^2+1\right]$$
$$\langle P^2\rangle_\alpha = \frac{m\hbar\omega}{2}\left[1-(\alpha-\alpha^*)^2\right] \qquad (57)$$

et donc :

$$\Delta X_\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$
$$\Delta P_\alpha = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \qquad (58)$$

Ni ΔX_α, ni ΔP_α ne dépendent de α ; on peut d'autre part remarquer que $\Delta X\cdot\Delta P$ prend sa valeur minimale :

$$\Delta X_\alpha\cdot\Delta P_\alpha = \hbar/2 \qquad (59)$$

2-d. Opérateur $D(\alpha)$; fonctions d'onde $\Psi_\alpha(x)$

Considérons l'opérateur $D(\alpha)$ défini par :

$$D(\alpha) = \mathrm{e}^{\alpha a^\dagger-\alpha^* a} \qquad (60)$$

Cet opérateur est unitaire, puisque :

$$D^\dagger(\alpha) = \mathrm{e}^{\alpha^* a-\alpha a^\dagger} \qquad (61)$$

entraîne immédiatement :

$$D(\alpha)\,D^\dagger(\alpha) = D^\dagger(\alpha)D(\alpha) = 1 \qquad (62)$$

Le commutateur des opérateurs $\alpha a^\dagger$ et $-\alpha^* a$ étant égal à $\alpha^*\alpha$ qui est un nombre, on peut utiliser l'égalité (63) du Complément $\mathrm{B_{II}}$ pour écrire :

$$D(\alpha) = \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2}\,\mathrm{e}^{\alpha a^\dagger}\,\mathrm{e}^{-\alpha^* a} \qquad (63)$$

Calculons alors le ket $D(\alpha)|\varphi_0\rangle$; comme :

$$\mathrm{e}^{-\alpha^* a}|\varphi_0\rangle = \left[1-\alpha^* a+\frac{\alpha^{*2}}{2!}a^2+\ldots\right]|\varphi_0\rangle$$
$$= |\varphi_0\rangle \qquad (64)$$

il vient :

$$\begin{aligned} D(\alpha)|\varphi_0\rangle &= \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2}\,\mathrm{e}^{\alpha a^\dagger}|\varphi_0\rangle \\ &= \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2}\sum_n \frac{(\alpha a^\dagger)^n}{n!}|\varphi_0\rangle \\ &= \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2}\sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|\varphi_n\rangle \end{aligned} \tag{65}$$

Comparons alors (41) et (65) ; nous voyons que :

$$|\alpha\rangle = D(\alpha)|\varphi_0\rangle \tag{66}$$

$D(\alpha)$ est donc la transformation unitaire qui, à partir de l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$, donne l'état quasi classique $|\alpha\rangle$.

La formule (66) va nous permettre d'obtenir la fonction d'onde :

$$\psi_\alpha(x) = \langle x|\alpha\rangle \tag{67}$$

caractérisant l'état quasi classique $|\alpha\rangle$ en représentation $\{|x\rangle\}$. Pour calculer :

$$\psi_\alpha(x) = \langle x|D(\alpha)|\varphi_0\rangle \tag{68}$$

écrivons l'opérateur $\alpha a^\dagger - \alpha^* a$ en fonction de X et P :

$$\alpha a^\dagger - \alpha^* a = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\left(\frac{\alpha-\alpha^*}{\sqrt{2}}\right)X - \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}}\left(\frac{\alpha+\alpha^*}{\sqrt{2}}\right)P \tag{69}$$

En utilisant à nouveau la formule (63) du Complément B_{II}, on obtient :

$$D(\alpha) = \mathrm{e}^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a} = \mathrm{e}^{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{\alpha-\alpha^*}{\sqrt{2}}X}\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}}\frac{\alpha+\alpha^*}{\sqrt{2}}P}\,\mathrm{e}^{\frac{\alpha^{*2}-\alpha^2}{4}} \tag{70}$$

Reportons ce résultat dans (68) ; il vient :

$$\begin{aligned} \psi_\alpha(x) &= \mathrm{e}^{\frac{\alpha^{*2}-\alpha^2}{4}}\langle x|\mathrm{e}^{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{\alpha-\alpha^*}{\sqrt{2}}X}\,\mathrm{e}^{-\frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}}\frac{\alpha+\alpha^*}{\sqrt{2}}P}|\varphi_0\rangle \\ &= \mathrm{e}^{\frac{\alpha^{*2}-\alpha^2}{4}}\,\mathrm{e}^{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{\alpha-\alpha^*}{\sqrt{2}}x}\langle x|\mathrm{e}^{-\frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}}\frac{\alpha+\alpha^*}{\sqrt{2}}P}|\varphi_0\rangle \end{aligned} \tag{71}$$

Or l'opérateur $\mathrm{e}^{-i\lambda P/\hbar}$ est l'opérateur translation de λ le long de Ox (*cf.* Complément E_{II}) :

$$\langle x|\mathrm{e}^{-\frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}}\frac{\alpha+\alpha^*}{\sqrt{2}}P} = \langle x - \sqrt{\tfrac{\hbar}{2m\omega}}(\alpha+\alpha^*)| \tag{72}$$

L'égalité (71) donne donc :

$$\psi_\alpha(x) = \mathrm{e}^{\frac{\alpha^{*2}-\alpha^2}{4}}\,\mathrm{e}^{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{\alpha-\alpha^*}{\sqrt{2}}x}\,\varphi_0\left(x - \sqrt{\tfrac{\hbar}{2m\omega}}(\alpha+\alpha^*)\right) \tag{73}$$

Si nous remplaçons α et α^* en fonction de $\langle X\rangle_\alpha$ et $\langle P\rangle_\alpha$ [formules (56)], $\psi_\alpha(x)$ se met sous la forme :

$$\psi_\alpha(x) = \mathrm{e}^{i\theta_\alpha}\, \mathrm{e}^{i\langle P\rangle_\alpha x/\hbar}\, \varphi_0\left(x - \langle X\rangle_\alpha\right) \tag{74}$$

où le facteur de phase global $\mathrm{e}^{i\theta_\alpha}$ est défini par :

$$\mathrm{e}^{i\theta_\alpha} = \mathrm{e}^{\frac{\alpha^{*2}-\alpha^2}{4}} \tag{75}$$

L’égalité (74) indique que l’on peut obtenir facilement $\psi_\alpha(x)$ à partir de la fonction d’onde $\varphi_0(x)$ du niveau fondamental de l’oscillateur : il suffit de translater cette fonction le long de Ox de la quantité $\langle X\rangle_\alpha$, et de la multiplier par l’exponentielle oscillante $\mathrm{e}^{i\langle P\rangle_\alpha x/\hbar}$ (le facteur $\mathrm{e}^{i\theta_\alpha}$ ne jouant aucun rôle physique, on peut l’omettre) [1].

Si nous explicitons dans (74) la fonction φ_0, nous obtenons finalement :

$$\psi_\alpha(x) = \mathrm{e}^{i\theta_\alpha}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left\{-\left[\frac{x-\langle X\rangle_\alpha}{2\,\Delta X_\alpha}\right]^2 + i\langle P\rangle_\alpha \frac{x}{\hbar}\right\} \tag{76}$$

La forme du paquet d’ondes associé à l’état $|\alpha\rangle$ est donc donnée par :

$$|\psi_\alpha(x)|^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{x-\langle X\rangle_\alpha}{\Delta X_\alpha}\right]^2\right\} \tag{77}$$

Quel que soit l’état $|\alpha\rangle$, on obtient un paquet d’ondes gaussien. Ce résultat est à rapprocher du fait que le produit $\Delta X_\alpha \cdot \Delta P_\alpha$ est toujours minimum (*cf.* Complément $\mathrm{C_{III}}$).

2-e. Produit scalaire de deux états $|\alpha\rangle$. Relation de fermeture

Les états $|\alpha\rangle$ sont des vecteurs propres de l’opérateur a qui n’est pas hermitique. Il n’y a donc aucune raison pour que ces états vérifient des relations d’orthogonalité et de fermeture. Nous nous proposons dans ce paragraphe de voir ce qu’il en est.

Considérons d’abord deux kets propres $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$ de l’opérateur a. L’égalité (41) donne immédiatement leur produit scalaire, puisque :

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = \sum_n c_n^*(\alpha) c_n(\alpha') \tag{78}$$

Nous avons donc :

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\alpha'\rangle &= \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2}\,\mathrm{e}^{-|\alpha'|^2/2} \sum_n \frac{(\alpha^*\alpha')^n}{n!} \\ &= \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2}\,\mathrm{e}^{-|\alpha'|^2/2}\,\mathrm{e}^{\alpha^*\alpha'}\end{aligned} \tag{79}$$

1. L’exponentielle $\mathrm{e}^{i\langle P\rangle_\alpha x/\hbar}$ n’est évidemment pas un facteur de phase global puisque sa valeur dépend de x. La présence de cette exponentielle dans (74) assure que la valeur moyenne de P dans l’état décrit par $\psi_\alpha(x)$ est égale à $\langle P\rangle_\alpha$.

d'où l'on tire :

$$|\langle\alpha|\alpha'\rangle|^2 = \mathrm{e}^{-|\alpha-\alpha'|^2} \tag{80}$$

Ce produit scalaire n'est donc jamais nul.

Cependant, nous allons montrer que les états $|\alpha\rangle$ vérifient en fait une relation de fermeture, qui s'écrit :

$$\frac{1}{\pi}\iint |\alpha\rangle\,\langle\alpha|\mathrm{d}\{\mathrm{Re}\,\alpha\}\mathrm{d}\{\mathrm{Im}\,\alpha\} = 1 \tag{81}$$

Pour cela remplaçons, dans le premier membre de (81), $|\alpha\rangle$ par son expression (41) ; il vient :

$$\frac{1}{\pi}\iint \mathrm{e}^{-|\alpha|^2}\sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|\varphi_n\rangle \sum_m \frac{\alpha^{*m}}{\sqrt{m!}}\langle\varphi_m|\mathrm{d}\{\mathrm{Re}\,\alpha\}\mathrm{d}\{\mathrm{Im}\,\alpha\} \tag{82}$$

c'est-à-dire, en passant en coordonnées polaires dans le plan complexe de α (on pose : $\alpha = \rho\,\mathrm{e}^{i\varphi}$) :

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \rho\,\mathrm{d}\rho\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{e}^{-\rho^2}\sum_{nm}\mathrm{e}^{i(n-m)\varphi}\frac{\rho^{n+m}}{\sqrt{n!m!}}|\varphi_n\rangle\,\langle\varphi_m| \tag{83}$$

L'intégrale en φ se calcule aisément :

$$\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{i(n-m)\varphi}\,\mathrm{d}\varphi = 2\pi\,\delta_{nm} \tag{84}$$

ce qui donne pour (83) :

$$\sum_n I_n\frac{1}{n!}|\varphi_n\rangle\,\langle\varphi_n| \tag{85}$$

avec :

$$I_n = 2\int_0^\infty \rho\,\mathrm{d}\rho\,\mathrm{e}^{-\rho^2}\rho^{2n} = \int_0^\infty \mathrm{d}u\,\mathrm{e}^{-u}\,u^n \tag{86}$$

En intégrant par parties, on trouve une relation de récurrence sur les I_n :

$$I_n = n\,I_{n-1} \tag{87}$$

dont la solution est :

$$I_n = n!\,I_0 = n! \tag{88}$$

En reportant ce résultat dans (85), on voit que le premier membre de la formule (81) s'écrit finalement :

$$\sum_n |\varphi_n\rangle\,\langle\varphi_n| \tag{89}$$

ce qui démontre cette formule.

3. Evolution d’un état quasi classique au cours du temps

Considérons un oscillateur harmonique qui, à l’instant $t = 0$, est dans un état $|\alpha\rangle$ particulier :

$$|\psi(0)\rangle = |\alpha_0\rangle \tag{90}$$

Comment ses propriétés physiques évoluent-elles au cours du temps ? Nous savons déjà (*cf.* § 1-b) que les valeurs moyennes $\langle X\rangle(t)$ et $\langle P\rangle(t)$ restent constamment égales aux grandeurs classiques correspondantes. Nous allons étudier ici d’autres propriétés intéressantes du vecteur d’état $|\psi(t)\rangle$.

3-a. Un état quasi classique reste constamment vecteur propre de a

A partir de (41), on peut utiliser la règle générale qui permet d’obtenir $|\psi(t)\rangle$ lorsque l’hamiltonien ne dépend pas du temps (*cf.* Chap. III, § D-2-a) :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha_0^n}{\sqrt{n!}}\, \mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar}\; |\varphi_n\rangle \\ &= \mathrm{e}^{-i\omega t/2}\; \mathrm{e}^{-|\alpha_0|^2/2} \sum_n \frac{\alpha_0^n\, \mathrm{e}^{-in\omega t}}{\sqrt{n!}}\; |\varphi_n\rangle \end{aligned} \tag{91}$$

Comparons ce résultat à (41) ; il apparaît que, pour passer de $|\psi(0)\rangle = |\alpha_0\rangle$ à $|\psi(t)\rangle$, il suffit de changer α_0 en $\alpha_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t}$, et de multiplier le ket obtenu par $\mathrm{e}^{-i\omega t/2}$ (qui est un facteur de phase global sans conséquences physiques) :

$$|\psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{-i\omega t/2}\; |\alpha = \alpha_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t}\rangle \tag{92}$$

En d’autres termes, on voit qu’un état quasi classique reste toujours vecteur propre de a au cours du temps, avec une valeur propre $\alpha_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t}$ qui n’est autre que le paramètre $\alpha(t)$ de la Figure 1 (affixe du point M), caractérisant à chaque instant l’oscillateur classique dont l’état $|\psi(t)\rangle$ reproduit le mouvement.

3-b. Evolution des propriétés physiques

En utilisant (92) et en changeant dans (56) α en $\alpha_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t}$, on obtient immédiatement :

$$\begin{cases} \langle X\rangle(t) = \sqrt{\dfrac{2\hbar}{m\omega}}\; \mathrm{Re}[\alpha_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t}] \\[2ex] \langle P\rangle(t) = \sqrt{2m\hbar\omega}\; \mathrm{Im}[\alpha_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t}] \end{cases} \tag{93}$$

Comme prévu, ces équations sont semblables aux équations classiques (9).

L’énergie moyenne de l’oscillateur est indépendante du temps :

$$\langle H\rangle = \hbar\omega\left[|\alpha_0|^2 + \frac{1}{2}\right] \tag{94}$$

Quant aux écarts quadratiques moyens ΔH, ΔX et ΔP, ils valent d'après (51) et (58) :

$$\Delta H = \hbar\omega|\alpha_0| \tag{95}$$

et :

$$\begin{cases} \Delta X = \sqrt{\dfrac{\hbar}{2m\omega}} \\ \Delta P = \sqrt{\dfrac{m\hbar\omega}{2}} \end{cases} \tag{96}$$

ΔX et ΔP ne dépendent pas du temps ; à tout instant, le paquet d'ondes reste un paquet d'ondes minimum.

3-c. Mouvement du paquet d'ondes

Calculons la fonction d'onde à l'instant t :

$$\psi(x,t) = \langle x|\psi(t)\rangle \tag{97}$$

où $|\psi(t)\rangle$ est donné par (92). On obtient à partir de (76) :

$$\psi(x,t) = \mathrm{e}^{i\theta_\alpha}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{-i\omega t/2}\ \mathrm{e}^{i\frac{x\langle P\rangle(t)}{\hbar}}\ \mathrm{e}^{-\left[\frac{x-\langle X\rangle(t)}{2\Delta X}\right]^2} \tag{98}$$

A l'instant t, le paquet d'ondes est donc toujours gaussien. Sa forme ne varie pas au cours du temps puisque :

$$|\psi(x,t)|^2 = |\varphi_0\left[x - \langle X\rangle(t)\right]|^2 \tag{99}$$

Nous retrouvons bien qu'il reste "minimum" à tout instant [*cf.* (96)].

La Figure 2 montre le mouvement du paquet d'ondes, qui effectue sans se déformer une oscillation périodique ($T = 2\pi/\omega$) le long de Ox. Nous avons vu dans le Complément G_I qu'un paquet d'ondes gaussien, lorsqu'il est libre, se propage en se déformant, puisque sa largeur varie ("étalement"du paquet d'ondes). Nous constatons ici que rien de tel ne se produit pour un paquet d'ondes soumis à l'action d'un potentiel parabolique. Physiquement, ce résultat provient de ce que la tendance du paquet d'ondes à s'étaler est compensée par l'action du potentiel, dont l'effet est de repousser le paquet d'ondes des régions où $V(x)$ est grand vers l'origine.

Que deviennent ces résultats lorsque $|\alpha|$ est très grand ? Les écarts ΔX et ΔP ne changent pas, comme le montre (96). Par contre, les amplitudes des oscillations de $\langle X\rangle(t)$ et $\langle P\rangle(t)$ deviennent grandes devant ΔX et ΔP ; en choisissant une valeur suffisamment élevée de $|\alpha|$, on peut donc obtenir un mouvement quantique pour lequel la position et l'impulsion de l'oscillateur sont, en valeur relative, aussi bien déterminées qu'on le désire. Lorsque $|\alpha| \gg 1$, un état $|\alpha\rangle$ décrit donc très bien le mouvement d'ùn oscillateur harmonique macroscopique, pour lequel la position, l'impulsion et l'énergie peuvent être considérées comme des grandeurs classiques.

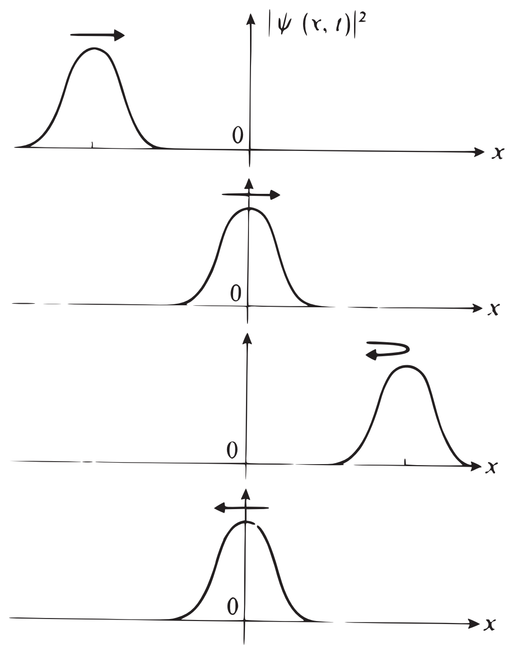


FIGURE *2 – Mouvement du paquet d'ondes gaussien associé à un état* $|\alpha\rangle$ *: sous l'effet du potentiel parabolique* $V(x)$*, le paquet d'ondes oscille sans se déformer.*

4. Exemple d'application : étude quantique d'un oscillateur macroscopique

Considérons, pour fixer les idées, un corps macroscopique de masse $m = 1$ kg suspendu au bout d'une corde de longueur $l = 0,1$ m et placé dans le champ de pesanteur ($g \simeq 10$ m/s^2). On sait que, pour les petites oscillations, la période T du mouvement est donnée par :

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}} \tag{100}$$

Dans notre cas, nous obtenons :

$$\begin{cases} T \simeq 0{,}63 \text{ s} \\ \\ \omega = 10 \text{ rd/s} \end{cases} \tag{101}$$

Supposons maintenant que cet oscillateur effectue un mouvement périodique, d'amplitude $x_M = 1$ cm. Quel est alors l'état quantique qui représente au mieux son oscillation ?

Nous avons vu plus haut que cet état est un état $|\alpha\rangle$ où, d'après (93), α

satisfait la relation :

$$|\alpha| = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_M \tag{102}$$

c'est-à-dire, dans notre cas :

$$|\alpha| \simeq \sqrt{5} \times 10^{15} \simeq 2{,}2 \times 10^{15} \gg 1 \tag{103}$$

(l'argument de α étant déterminé par la phase initiale du mouvement).

Les écarts ΔX et ΔP sont alors :

$$\begin{cases} \Delta X = \sqrt{\dfrac{\hbar}{2m\omega}} \simeq 2{,}2 \times 10^{-18}\,\text{m} \ll x_M \\ \Delta P = \sqrt{\dfrac{m\hbar\omega}{2}} \simeq 2{,}2 \times 10^{-17}\,\text{kg m/s} \end{cases} \tag{104}$$

Quant à l'écart quadratique moyen ΔV de la vitesse, il vaut :

$$\Delta V \simeq 2{,}2 \times 10^{-17}\,\text{m/s} \tag{105}$$

La vitesse maximale de l'oscillateur étant 0,1 m/s, nous voyons que les incertitudes sur sa position et sa vitesse sont totalement négligeables devant les grandeurs qui interviennent dans le problème. Par exemple, ΔX est inférieur à un Fermi (10^{-15} m), c'est-à-dire à la taille approximative d'un noyau ; il est bien sûr hors de question de mesurer une longueur macroscopique avec cette précision.

Enfin, l'énergie de l'oscillateur est connue avec une précision relative excellente, puisque d'après (52) :

$$\frac{\Delta H}{\langle H \rangle} \simeq \frac{1}{|\alpha|} \simeq 0{,}4 \times 10^{-15} \ll 1 \tag{106}$$

Les lois de la mécanique classique sont donc très largement suffisantes pour étudier l'évolution de l'oscillateur macroscopique considéré.

Références :

Cours de Glauber dans (15.2).

Complément H_V

Modes propres de vibration de deux oscillateurs harmoniques couplés

Ce complément est consacré à l'étude du mouvement d'un système de deux oscillateurs harmoniques (à une dimension) couplés. L'intérêt d'une telle étude est de permettre l'introduction dans un cas très simple d'une notion importante en physique : celle de *modes propres de vibration.* Cette notion, que l'on rencontre aussi bien en mécanique quantique qu'en mécanique classique, intervient dans de nombreux problèmes : par exemple dans l'étude des vibrations des atomes d'un cristal (*cf.* Complément J_V), et dans celle des vibrations du rayonnement électromagnétique (*cf.* Complément K_V).

1. Vibrations des deux particules en mécanique classique

1-a. Equations du mouvement

Considérons donc deux particules (1) et (2), de même masse m, se déplaçant sur l'axe Ox où elles sont repérées par leurs abscisses x_1 et x_2. Supposons tout d'abord que leur énergie potentielle est :

$$U_0(x_1, x_2) = \frac{1}{2}m\omega^2(x_1 - a)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2(x_2 + a)^2 \tag{1}$$

Lorsque $x_1 = a$ et $x_2 = -a$, l'énergie potentielle $U_0(x_1, x_2)$ est minimale, et les deux particules sont en équilibre stable. Si les particules sont écartées de ces positions d'équilibre, elles sont soumises respectivement à des forces F_1 et F_2 dont la valeur est :

$$\begin{cases} F_1 = -\dfrac{\partial}{\partial x_1}U_0(x_1, x_2) = -m\omega^2(x_1 - a) \\[2ex] F_2 = -\dfrac{\partial}{\partial x_2}U_0(x_1, x_2) = -m\omega^2(x_2 + a) \end{cases} \tag{2}$$

et leur mouvement est donné par :

$$\begin{cases} m\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x_1(t) = -m\omega^2(x_1 - a) \\ m\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x_2(t) = -m\omega^2(x_2 + a) \end{cases} \tag{3}$$

Les deux particules effectuent donc de manière indépendante des mouvements sinusoïdaux centrés à leurs positions d'équilibre respectives ; les amplitudes de ces mouvements sont toutes deux quelconques [1], et peuvent être fixées de manière arbitraire par un choix convenable des conditions initiales.

Supposons maintenant que l'énergie potentielle $U(x_1, x_2)$ des deux particules soit :

$$U(x_1, x_2) = U_0(x_1, x_2) + V(x_1, x_2) \tag{4}$$

avec :

$$V(x_1, x_2) = \lambda m\omega^2(x_1 - x_2)^2 \tag{5}$$

(où λ est une constante positive sans dimension que nous appellerons constante de couplage). Aux forces F_1 et F_2 écrites en (2), il faut ajouter respectivement les forces F_1' et F_2' données par :

$$\begin{cases} F_1' = -\dfrac{\partial}{\partial x_1}V(x_1, x_2) = 2\lambda m\omega^2(x_2 - x_1) \\ F_2' = -\dfrac{\partial}{\partial x_2}V(x_1, x_2) = 2\lambda m\omega^2(x_1 - x_2) \end{cases} \tag{6}$$

On voit que l'introduction de $V(x_1, x_2)$ revient à tenir compte d'une force d'attraction entre les particules, proportionnelle à leur distance. Les deux particules (1) et (2) ne sont donc plus indépendantes ; quel est alors leur mouvement ? Avant d'aborder ce problème d'un point de vue quantique, rappelons les résultats que donne la mécanique classique.

1-b. Résolution des équations

En présence du couplage $V(x_1, x_2)$, il faut remplacer (3) par le système d'équations différentielles couplées :

$$\begin{cases} m\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x_1(t) = -m\omega^2(x_1 - a) + 2\lambda m\omega^2(x_2 - x_1) \\ m\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x_2(t) = -m\omega^2(x_2 + a) + 2\lambda m\omega^2(x_1 - x_2) \end{cases} \tag{7}$$

Dans le cas général, on sait comment résoudre un tel système d'équations couplées (nous l'avons fait par exemple au Chapitre IV, § C-3-a). On diagonalise la

1. Bien entendu, le choix du potentiel (1) implique que nous ne tenons pas compte des collisions qui deviendraient possibles si l'on prenait des amplitudes suffisamment grandes.

matrice K des coefficients qui interviennent dans le deuxième membre de (7), qui s'écrit ici :

$$K = -m\omega^2 \begin{pmatrix} 1+2\lambda & -2\lambda \\ -2\lambda & 1+2\lambda \end{pmatrix} \tag{8}$$

On introduit ensuite, à la place de $x_1(t)$ et $x_2(t)$, des combinaisons linéaires de ces deux fonctions (données par les vecteurs propres de K) dont les variations temporelles obéissent à des équations différentielles linéaires non couplées (avec des coefficients qui sont les valeurs propres de K).

Dans le cas particulier qui nous intéresse ici, ces combinaisons linéaires particulièrement simples, puisqu'il suffit d'effectuer la somme et la différence des deux équations (7) pour obtenir deux équations découplées. On pose donc :

$$x_G(t) = \frac{1}{2}\left[x_1(t) + x_2(t)\right] \tag{9}$$

(position du centre de masse des deux particules) et :

$$x_R(t) = x_1(t) - x_2(t) \tag{10}$$

(abscisse de la "particule relative") et l'on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x_G(t) = -\omega^2 x_G(t)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x_R(t) = -\omega^2\left[x_R(t) - 2a\right] - 4\lambda\omega^2 x_R(t) \tag{11}$$

Ces équations s'intégrent immédiatement :

$$\begin{cases} x_G(t) = x_G^0 \cos(\omega_G t + \theta_G) \\ x_R(t) = \dfrac{2a}{1+4\lambda} + x_R^0 \cos(\omega_R t + \theta_R) \end{cases} \tag{12}$$

avec :

$$\begin{cases} \omega_G = \omega \\ \omega_R = \omega\sqrt{1+4\lambda} \end{cases} \tag{13}$$

x_G^0, x_R^0, θ_G et θ_R sont des constantes d'intégration fixées par les conditions initiales. Pour obtenir le mouvement des particules (1) et (2), il suffit d'inverser les formules (9) et (10) :

$$\begin{cases} x_1(t) = x_G(t) + \dfrac{1}{2}x_R(t) \\ x_2(t) = x_G(t) - \dfrac{1}{2}x_R(t) \end{cases} \tag{14}$$

et de reporter (12) dans ces égalités.

1-c. Signification physique de chacun des modes

Grâce au changement de fonctions effectué en (9) et (10), nous avons donc pu trouver le mouvement des deux particules en interaction, en leur associant deux *particules fictives* (G) et (R), d'abscisses $x_G(t)$ et $x_R(t)$, qui, elles, n'interagissent pas ; leurs mouvements sont donc indépendants, de sorte qu'on peut leur fixer une amplitude et une phase quelconques par un choix convenable des conditions initiales. Il est par exemple possible d'imposer à l'une de ces deux particules fictives d'être immobile sans que ce soit le cas pour l'autre : on dit alors qu'un *mode propre de vibration* du système est excité. Il faut bien comprendre que, dans un mode propre de vibration, les particules réelles (1) et (2) sont toutes deux en mouvement avec la même pulsation (ω_R ou ω_G suivant le mode). Il n'existe pas de solution des équations du mouvement pour lesquelles l'une des deux particules réelles (1) et (2) resterait immobile tandis que l'autre vibrerait : si, à l'instant $t = 0$, on donne une vitesse initiale à une seule des deux particules, (1) ou (2), la force de couplage mettra l'autre en mouvement (*cf.* discussion du § c ci-dessous).

Le cas le plus simple est bien sûr celui où aucun des deux modes n'est excité. Une telle situation correspond, dans les formules (12), à $x_G^0 = x_R^0 = 0$; $x_G(t)$ et $x_R(t)$ restent alors constamment égaux à zéro et $2a/(1+4\lambda)$ respectivement, ce qui donne d'après (14) :

$$x_1 = -x_2 = \frac{a}{1+4\lambda} \tag{15}$$

Le système n'oscille pas et les deux particules (1) et (2) restent immobiles dans leurs nouvelles positions d'équilibre données par (15) (on peut effectivement vérifier que, pour ces valeurs de x_1 et x_2, les forces qui s'exercent sur les particules sont nulles ; le fait que ces positions d'équilibre soient plus proches en présence du couplage que si $\lambda = 0$ provient physiquement de leur attraction mutuelle).

Pour n'exciter que le mode correspondant à $x_G(t)$, il suffit de placer à l'instant initial les deux particules (1) et (2) à la même distance $2a/(1+4\lambda)$ que dans le cas précédent, et de leur donner des vitesses égales. On trouve alors que $x_R(t)$ reste constamment égal à $2a/(1+4\lambda)$ (les conditions initiales imposent à x_R^0 d'être nul) ; les deux particules se déplacent "en bloc", et effectuent, sans que leur distance varie, le même mouvement. On peut, pour ce mode, considérer l'ensemble des deux particules comme un seul corps indéformable, de masse $2m$, sur lequel s'exerce la force $F_1 + F_2 = -2m\omega^2 x_G(t)$; on comprend alors pourquoi la pulsation de ce mode est $\omega_G = \omega$ [*cf.* formule (A-3) du Chapitre V].

Pour n'exciter que le mode correspondant à $x_R(t)$, il suffit de choisir un état initial où les positions et vitesses initiales des deux particules sont opposées. On trouve alors qu'à tout instant ultérieur $x_G(t) = 0$, et les mouvements des deux particules sont symétriques par rapport à l'origine O. Pour ce mode, la distance $(x_2 - x_1)$ varie et la force d'attraction entre les deux particules intervient dans les équations du mouvement ; c'est la raison pour laquelle la pulsation de ce mode n'est pas ω mais $\omega_R = \omega\sqrt{1+4\lambda}$.

Les variables dynamiques $x_G(t)$ et $x_R(t)$ associées aux modes propres indépendants, c'est-à-dire aux particules fictives (G) et (R), sont appelées *variables normales*.

1-d. Mouvement du système dans le cas général

Dans le cas général, les deux modes sont excités et les deux positions $x_1(t)$ et $x_2(t)$ sont toutes deux données par la superposition de deux oscillations de fréquences différentes ω_G et ω_R [*cf.* formules (14)] ; le mouvement du système n'est d'ailleurs pas périodique, sauf dans le cas où le rapport ω_G/ω_R est rationnel[2].

Examinons par exemple ce qui se produit si, à l'instant initial t_0, la particule (1) est immobile à sa position d'équilibre $x_1 = a/(1+4\lambda)$, alors que la particule (2) a une vitesse non nulle (ce qui est, en mécanique classique, l'analogue du problème étudié au § C-3-b du Chapitre IV). En l'absence de couplage, la particule (2) oscillerait seule, la particule (1) restant immobile. Nous allons montrer que le couplage met en mouvement la particule (1). En effet, il apparaît dans l'évolution temporelle de $x_1(t)$ et $x_2(t)$ deux pulsations différentes ω_G et ω_R ; les deux oscillations correspondantes vont donner lieu à un phénomène de battements (Fig. 1), dont la fréquence est :

$$v = \frac{\omega_R - \omega_G}{2\pi} = \frac{\omega}{2\pi}[\sqrt{1+4\lambda} - 1] \tag{16}$$

Si le couplage est faible ($\lambda \ll 1$), cette fréquence $v \simeq \lambda\omega/\pi$ est négligeable devant ω_R et ω_G. Dans ce cas, tant que $(t - t_0) \ll 1/v$, la particule (2) est pratiquement la seule à osciller ; l'énergie de vibration passe ensuite lentement à la particule (1), dont l'amplitude d'oscillation croît, alors que celle de (2) diminue. Au bout d'un certain temps, la situation de départ est inversée : c'est la particule (1) qui oscille fortement et la particule (2) qui est pratiquement immobile. Puis l'amplitude de (1) diminue lentement, celle de (2) augmente, jusqu'à ce que l'énergie soit de nouveau presque entièrement localisée sur l'oscillateur (2). Le même processus recommence ensuite indéfiniment. L'effet d'un couplage faible est donc de faire constamment passer l'énergie de l'oscillateur associé à la particule (1) à celui associé à la particule (2), ou inversement, avec une fréquence proportionnelle à l'intensité du couplage.

Remarques:

(*i*) Si p_1 et p_2 sont les impulsions respectives des particules (1) et (2), la fonction de Hamilton du système étudié s'écrit :

$$\mathcal{H}(x_1, x_2, p_1, p_2) = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + U_0(x_1, x_2) + V(x_1, x_2) \tag{17}$$

Si l'on pose :

$$\begin{cases} p_G(t) = p_1(t) + p_2(t) \\ p_R(t) = \dfrac{1}{2}[p_1(t) - p_2(t)] \end{cases} \tag{18}$$

2. Si $\omega_G/\omega_R = 1/\sqrt{1+4\lambda}$ est égal à une fraction rationnelle irréductible p_1/p_2, la période du mouvement est : $T = 2\pi p_1/\omega_G = 2\pi p_2/\omega_R$.

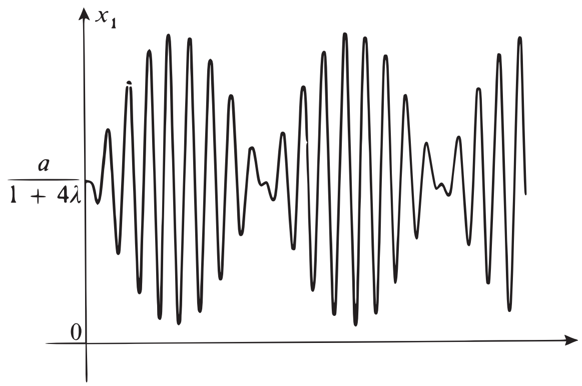


FIGURE *1 – Oscillations de la position de la particule (1), supposée à l'instant* $t = 0$ *à sa position d'équilibre et sans vitesse initiale, la particule (2) ayant une vitesse initiale. Il se produit un phénomène de battements entre les deux modes propres, et l'amplitude des oscillations de la particule (1) varie au cours du temps.*

et :

$$\begin{cases} \mu_G = 2m \\ \mu_R = \dfrac{m}{2} \end{cases} \tag{19}$$

on peut vérifier que $\mathcal{H}$ se met sous la forme :

$$\mathcal{H} = \frac{p_G^2}{2\mu_G} + \frac{1}{2}\mu_G\omega_G^2 x_G^2 + \frac{p_R^2}{2\mu_R} + \frac{1}{2}\mu_R\omega_R^2\left(x_R - \frac{2a}{1+4\lambda}\right)^2 + m\omega^2 a^2 \frac{4\lambda}{1+4\lambda} \tag{20}$$

Par un changement convenable de l'origine des énergies, on peut faire disparaître le dernier terme de cette expression, qui est constant. $\mathcal{H}$ apparaît alors comme une somme de deux énergies, correspondant chacune à l'un des modes ; à la différence de (17) où les termes en $x_1 x_2$ de $V(x_1, x_2)$ sont responsables d'un couplage entre les particules, il n'y a pas dans (20) de terme de couplage entre les modes : on retrouve le fait qu'ils sont indépendants.

(*ii*) Nous avons supposé pour simplifier que les masses m_1 et m_2 des particules (1) et (2) sont égales. On peut aisément s'affranchir de cette hypo-

thèse, en remplaçant (9), (10), (18) et (19) par :

$$\begin{cases} x_G(t) = \dfrac{m_1 x_1(t) + m_2 x_2(t)}{m_1 + m_2} \\ p_G(t) = p_1(t) + p_2(t) \\ \mu_G = m_1 + m_2 \end{cases} \tag{21}$$

(position, impulsion et masse associées au centre de masse et :

$$\begin{cases} x_R(t) = x_1(t) - x_2(t) \\ p_R(t) = \dfrac{m_2 p_1(t) - m_1 p_2(t)}{m_1 + m_2} \\ \mu_R = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{cases} \tag{22}$$

(position, impulsion et masse de la “particule relative”). On trouve alors un résultat analogue à (20).

(*iii*) En l'absence de couplage, les deux modes ont la même pulsation ω ; en présence de couplage, il apparaît deux pulsations ω_G et ω_R différentes. Nous retrouvons là un résultat qui apparaît souvent en physique : l'effet d'un couplage entre deux oscillations est, dans la plupart des cas, d'écarter leurs fréquences propres (le même phénomène se produirait ici si les deux oscillateurs avaient au départ des pulsations différentes). Si, au lieu de deux oscillateurs, en interviennent un nombre infini (qui, isolés, auraient la même fréquence), nous verrons dans le Complément J_V que l'effet du couplage est de faire apparaître pour les modes une infinité de fréquences différentes.

2. Etats de vibration du système en mécanique quantique

Reprenons maintenant le problème d'un point de vue quantique. Il faut alors remplacer les positions $x_1(t)$, $x_2(t)$ et les impulsions $p_1(t)$, $p_2(t)$ des particules par des opérateurs, que nous noterons respectivement X_1, X_2, P_1, P_2. Introduisons alors, par analogie avec (9), (10) et (18), les observables :

$$\begin{cases} X_G = \dfrac{1}{2}(X_1 + X_2) \\ P_G = P_1 + P_2 \end{cases} \tag{23}$$

$$\begin{cases} X_R = X_1 - X_2 \\ P_R = \dfrac{1}{2}(P_1 - P_2) \end{cases} \tag{24}$$

Pour voir si l'opérateur H, hamiltonien du système, peut se mettre sous une forme analogue à (20), commençons par examiner les relations de commutation de X_G, P_G, X_R et P_R.

2-a. Relations de commutation

Comme toutes les observables concernant la particule (1) seule commutent avec celles qui concernent la particule (2), les seuls commutateurs non nuls faisant intervenir X_1, X_2, P_1 et P_2 sont :

$$[X_1, P_1] = i\hbar$$

$$[X_2, P_2] = i\hbar \tag{25}$$

En particulier, X_1 commute avec X_2 et on voit immédiatement que :

$$[X_G, X_R] = 0 \tag{26}$$

De même :

$$[P_G, P_R] = 0 \tag{27}$$

Calculons le commutateur $[X_G, P_G]$; il vient :

$$[X_G, P_G] = \frac{1}{2}\{[X_1, P_1] + [X_1, P_2] + [X_2, P_1] + [X_2, P_2]\}$$

$$= \frac{1}{2}\{i\hbar + i\hbar\} = i\hbar \tag{28}$$

On trouverait de même :

$$[X_R, P_R] = i\hbar \tag{29}$$

Reste enfin à examiner deux commutateurs, $[X_G, P_R]$ et $[X_R, P_G]$; ils valent :

$$[X_G, P_R] = \frac{1}{4}\{[X_1, P_1] - [X_1, P_2] + [X_2, P_1] - [X_2, P_2]\}$$

$$= \frac{1}{4}\{i\hbar - i\hbar\} = 0 \tag{30}$$

et de même :

$$[X_R, P_G] = 0 \tag{31}$$

Nous pouvons donc considérer X_G et P_G, ainsi que X_R et P_R, comme les opérateurs positions et impulsions de deux particules distinctes ; en effet, les formules (28) et (29) sont les relations de commutation canoniques pour chacune de ces particules ; de plus, les relations (26), (27), (30) et (31) expriment que toutes les observables concernant l'une d'entre elles commutent avec toutes celles qui concernent l'autre.

2-b. Transformation de l'opérateur hamiltonien

En présence du couplage $V(X_1, X_2)$, on a :

$$H = T + U \tag{32}$$

avec :

$$T = \frac{1}{2m}\left(P_1^2 + P_2^2\right) \tag{33}$$

(opérateur énergie cinétique) et :

$$U = \frac{1}{2}m\omega^2\left[(X_1 - a)^2 + (X_2 + a)^2 + 2\lambda\,(X_1 - X_2)^2\right] \tag{34}$$

(opérateur énergie potentielle). Comme P_1 et P_2 commutent entre eux, on peut transformer (33) comme si ces opérateurs étaient des nombres ; on trouve :

$$T = \frac{1}{2\mu_G}P_G^2 + \frac{1}{2\mu_R}P_R^2 \tag{35}$$

où μ_G et μ_R sont définis en (19). De même, X_1 et X_2 commutant entre eux, on a comme plus haut [formule (20)] :

$$U = \frac{1}{2}\mu_G\omega_G^2 X_G^2 + \frac{1}{2}\mu_R\omega_R^2\left(X_R - \frac{2a}{1+4\lambda}\right)^2 + m\omega^2 a^2\frac{4\lambda}{1+4\lambda} \tag{36}$$

où ω_G et ω_R sont donnés en (13).

Nous voyons donc que H se met sous une forme analogue à (20), où n'apparaît aucun terme de couplage :

$$H = H_G + H_R + m\omega^2 a^2\frac{4\lambda}{1+4\lambda} \tag{37}$$

avec :

$$\begin{cases} H_G = \dfrac{P_G^2}{2\mu_G} + \dfrac{1}{2}\mu_G\omega_G^2\,X_G^2 \\[2ex] H_R = \dfrac{P_R^2}{2\mu_R} + \dfrac{1}{2}\mu_R\omega_R^2\left[X_R - \dfrac{2a}{1+4\lambda}\right]^2 \end{cases} \tag{38}$$

2-c. Etats stationnaires du système

L'espace des états du système est le produit tensoriel $\mathcal{E}(1)\otimes\mathcal{E}(2)$ des espaces des états des particules (1) et (2) ; c'est également le produit tensoriel $\mathcal{E}(G)\otimes\mathcal{E}(R)$ des espaces des états des particules fictives “centre de masse” et “particule relative”, associées aux deux modes. Comme H est la somme de deux opérateurs H_G et H_R n'agissant respectivement que dans $\mathcal{E}(G)$ et $\mathcal{E}(R)$ (la constante $m\omega^2 a^2\dfrac{4\lambda}{1+4\lambda}$ n'introduisant qu'un décalage de l'origine des énergies), on sait (Chap. II, § F) qu'on peut chercher une base de vecteurs propres de H sous la forme :

$$|\varphi\rangle = |\varphi^G\rangle|\varphi^R\rangle \tag{39}$$

où $|\varphi^G\rangle$ et $|\varphi^R\rangle$ sont respectivement vecteurs propres de H_G et H_R dans $\mathcal{E}(G)$ et $\mathcal{E}(R)$. Or H_G et H_R sont des hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques à une dimension, dont nous connaissons les valeurs propres et vecteurs propres. Si les opérateurs $a_G^\dagger$ et $a_R^\dagger$ sont définis par :

$$\begin{cases} a_G^\dagger = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\dfrac{\mu_G\omega_G}{\hbar}}X_G - i\dfrac{P_G}{\sqrt{\mu_G\hbar\omega_G}}\right] \\ \\ a_R^\dagger = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\dfrac{\mu_R\omega_R}{\hbar}}X'_R - i\dfrac{P_R}{\sqrt{\mu_R\hbar\omega_R}}\right] \end{cases} \tag{40a}$$

avec :

$$X'_R = X_R - \frac{2a}{1+4\lambda} \tag{40b}$$

et si $|\varphi_0^G\rangle$ et $|\varphi_0^R\rangle$ désignent respectivement les états fondamentaux de H_G et H_R, les vecteurs propres de H_G seront les vecteurs :

$$|\varphi_n^G\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a_G^\dagger)^n|\varphi_0^G\rangle \tag{41}$$

de valeurs propres :

$$E_n^G = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_G \tag{42}$$

ceux de H_R étant :

$$|\varphi_p^R\rangle = \frac{1}{\sqrt{p!}}(a_R^\dagger)^p|\varphi_0^R\rangle \tag{43}$$

de valeurs propres :

$$E_p^R = \left(p+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_R \tag{44}$$

Nous avons donc ici une situation analogue à celle que l'on rencontre en étudiant un oscillateur harmonique anisotrope (puisque $\omega_G \neq \omega_R$) à deux dimensions. Les états stationnaires du système sont donnés par :

$$|\varphi_{n,p}\rangle = |\varphi_n^G\rangle|\varphi_p^R\rangle = \frac{(a_G^\dagger)^n(a_R^\dagger)^p}{\sqrt{n!p!}}|\varphi_{0,0}\rangle \tag{45}$$

leurs énergies étant :

$$\begin{aligned} E_{n,p} &= E_n^G + E_p^R + m\omega^2a^2\frac{4\lambda}{1+4\lambda} \\ &= \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_G + \left(p+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_R + m\omega^2a^2\frac{4\lambda}{1+4\lambda} \end{aligned} \tag{46}$$

Les opérateurs a_G et $a_G^\dagger$ (ou a_R et $a_R^\dagger$) apparaissent donc comme les opérateurs d'annihilation ou de création d'un quantum d'énergie dans le mode correspondant à (G) [ou (R)]. Par action répétée de $a_G^\dagger$ et $a_R^\dagger$, on voit sur (45) qu'on peut obtenir des états stationnaires du système où le nombre de quanta dans chaque mode est quelconque. L'action de $a_G^\dagger$, a_G, $a_R^\dagger$ ou a_R sur les états stationnaires $|\varphi_{n,p}\rangle$ est très simple :

$$a_G^\dagger|\varphi_{n,p}\rangle = \sqrt{n+1}\;|\varphi_{n+1,p}\rangle$$

$$a_G|\varphi_{n,p}\rangle = \sqrt{n}\;|\varphi_{n-1,p}\rangle$$

$$a_R^\dagger|\varphi_{n,p}\rangle = \sqrt{p+1}\;|\varphi_{n,p+1}\rangle$$

$$a_R|\varphi_{n,p}\rangle = \sqrt{p}\;|\varphi_{n,p-1}\rangle \tag{47}$$

En général, aucun niveau n'est dégénéré, car il n'existe pas deux couples différents d'entiers $\{n, p\}$ et $\{n', p'\}$ tels que :

$$n\omega_G + p\omega_R = n'\omega_G + p'\omega_R \tag{48}$$

(sauf si le rapport $\omega_R/\omega_G = \sqrt{1+4\lambda}$ est rationnel).

2-d. Evolution des valeurs moyennes

L'état le plus général du système est une superposition linéaire des états stationnaires $|\varphi_{n,p}\rangle$:

$$|\varphi(t)\rangle = \sum_{n,p} c_{n,p}(t)|\varphi_{n,p}\rangle \tag{49}$$

avec :

$$c_{n,p}(t) = c_{n,p}(0)\,\mathrm{e}^{-iE_{n,p}t/\hbar} \tag{50}$$

D'après les relations (40) et leurs adjointes, X_G (X_R) est une combinaison linéaire de a_G et $a_G^\dagger$ (de a_R et $a_R^\dagger$). On constate alors en utilisant (47) que X_G n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre deux états $|\varphi_{n,p}\rangle$ et $|\varphi_{n',p'}\rangle$ tels que $n - n' = \pm 1$, $p = p'$ (pour X'_R, on aurait $n = n'$, $p - p' = \pm 1$). On en déduit que les seules fréquences de Bohr susceptibles d'apparaître dans l'évolution au cours du temps de $\langle X_G\rangle(t)$ et $\langle X_R\rangle(t)$ sont respectivement [3] :

$$\frac{E_{n\pm1,p} - E_{n,p}}{\hbar} = \pm\omega_G$$

$$\frac{E_{n,p\pm1} - E_{n,p}}{\hbar} = \pm\omega_R \tag{51}$$

On retrouve ainsi que $\langle X_G\rangle(t)$ et $X_R(t)$ oscillent aux pulsations ω_G et ω_R, ce qui rappelle le résultat classique obtenu au § 1-b.

Références et conseils de lecture :

Couplage entre deux oscillateurs classiques : Berkeley 3 (7.1), §§ 1.4 et 3.3 ; Alonso et Finn (6.1), Vol. I, § 12.10.

3. Pour que l'une de ces fréquences apparaisse effectivement, il faut de plus que l'un au moins des produits $c^*_{n\pm1,p}\,c_{n,p}$ ou $c^*_{n,p\pm1}\,c_{n,p}$ soit différent de zéro.

Complément J_V

Modes de vibration d'une chaîne linéaire indéfinie d'oscillateurs harmoniques couplés ; phonons

Dans le Complément H_V, nous avons étudié les mouvements d'un système de deux oscillateurs harmoniques couplés. L'idée essentielle que nous avons dégagée est la suivante : alors que les variables dynamiques individuelles de chaque oscillateur n'évoluent pas indépendamment l'une de l'autre, il est possible d'introduire de nouvelles variables dynamiques (variables normales) qui sont des combinaisons linéaires des précédentes, et possèdent la propriété importante d'être découplées. De telles variables décrivent des modes propres de vibration s'effectuant à des fréquences bien définies. Exprimé en fonction de ces nouvelles variables, l'hamiltonien du système apparaît comme une somme d'hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques indépendants, ce qui permet une quantification aisée.

Nous allons montrer dans ce complément que les idées précédentes sont également applicables à un système formé d'une suite indéfinie d'oscillateurs harmoniques identiques, disposés régulièrement sur un axe, et couplés de proche en proche les uns aux autres.

Nous allons pour cela déterminer les différents modes propres de vibration du système, et montrer que chacun d'eux correspond à une vibration collective de l'ensemble des particules, caractérisée par une pulsation Ω et un vecteur d'onde k ; la recherche des états et valeurs propres de l'hamiltonien quantique est alors grandement simplifiée par le fait que l'énergie totale du système est la somme des énergies associées à chaque mode propre de vibration.

Les résultats obtenus nous permettront d'indiquer comment se propagent les vibrations dans un cristal, et d'introduire la notion de phonon, fondamentale en physique des solides. Bien entendu, l'accent sera mis dans ce complément sur l'introduction et la quantification des modes propres, et non sur les propriétés détaillées des phonons, qui sont du ressort d'un cours de physique des solides.

1. Etude classique

1-a. Equations du mouvement

Considérons une chaîne indéfinie d'oscillateurs harmoniques à une dimension identiques, repérés chacun par un entier q (positif, négatif ou nul). La particule M_q de masse m qui constitue l'oscillateur (q) a pour position d'équilibre le point d'abscisse ql (Fig. 1), l étant le pas de la chaîne d'oscillateurs. Désignons par x_q l'écart (algébrique) de l'oscillateur (q) par rapport à sa position d'équilibre. L'état du système à l'instant t est défini par la donnée des variables dynamiques $x_q(t)$ et de leurs dérivées temporelles $\dot{x}_q(t)$ à cet instant.

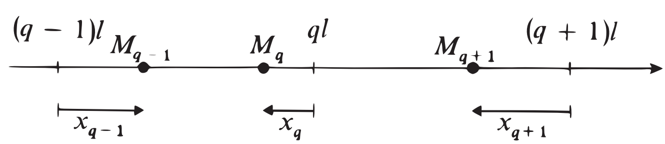


FIGURE 1 – *Chaîne indéfinie d'oscillateurs ; le déplacement de la qème particule par rapport à sa position d'équilibre ql est désigné par x_q.*

En l'absence d'interactions entre les diverses particules, l'énergie potentielle du système s'écrit :

$$U(..., x_{-1}, x_0, x_{+1}, ...) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m\omega^2 x_q^2 \tag{1}$$

où ω est la pulsation de chaque oscillateur. L'évolution du système est alors donnée par les équations :

$$m \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} x_q(t) = -m\omega^2 x_q(t) \tag{2}$$

dont les solutions sont :

$$x_q(t) = x_q^M \cos(\omega t - \varphi_q) \tag{3}$$

où les constantes d'intégration x_q^M et φ_q sont fixées par les conditions initiales du mouvement. Les oscillateurs vibrent donc de manière indépendante.

Imaginons maintenant que les particules que nous étudions interagissent. Pour simplifier, nous allons supposer qu'il suffit de tenir compte des forces exercées sur une particule par ses deux plus proches voisines, que ces forces sont attractives et, elles aussi, proportionnelles à la distance. Ainsi, la particule (q) est soumise à deux nouvelles forces d'attraction exercées par les particules $(q+1)$ et $(q-1)$ et respectivement proportionnelles à $|M_q M_{q+1}|$ et $|M_q M_{q-1}|$ (le coefficient de proportionnalité étant le même dans les deux cas). La force totale F_q à laquelle est soumise

la particule (q) s'écrit donc :

$$\begin{aligned} F_q &= -m\omega^2 x_q - m\omega_1^2 \left[ql + x_q - (q+1)l - x_{q+1}\right] \\ &\qquad\qquad\qquad - m\omega_1^2 \left[ql + x_q - (q-1)l - x_{q-1}\right] \\ &= -m\omega^2 x_q - m\omega_1^2 \left(x_q - x_{q+1}\right) - m\omega_1^2 \left(x_q - x_{q-1}\right) \end{aligned} \tag{4}$$

où ω_1 est une constante, homogène à l'inverse d'un temps, qui caractérise l'intensité du couplage. Les équations (2) doivent alors être remplacées par :

$$m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x_q(t) = -m\omega^2 x_q(t) - m\omega_1^2 \left[2x_q(t) - x_{q+1}(t) - x_{q-1}(t)\right] \tag{5}$$

On vérifie d'ailleurs aisément que les forces d'interaction [termes en ω_1^2 de (4)] dérivent de l'énergie potentielle de couplage V donnée par :

$$V(\ldots,\, x_{-1},\, x_0,\, x_{+1}, \ldots) = \frac{1}{2}m\omega_1^2 \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \left(x_q - x_{q+1}\right)^2 \tag{6}$$

D'après (5), l'évolution de x_q dépend de x_{q+1} et x_{q-1}. Nous avons donc à résoudre un système infini d'équations différentielles couplées. Avant d'introduire de nouvelles variables qui permettent de découpler ces équations, il est intéressant d'essayer de trouver des solutions simples aux équations (5) et d'en préciser le contenu physique.

1-b. Solutions simples des équations du mouvement

α. *Existence de solutions simples*

La chaîne indéfinie d'oscillateurs couplés que nous étudions est analogue à un ressort macroscopique infini. Or nous savons que, sur un ressort, peuvent se propager des ondes progressives longitudinales (c'est-à-dire se traduisant par une dilatation et une compression des spires) ; sous l'effet d'une onde sinusoïdale de ce type, de vecteur d'onde k et de pulsation Ω, le point du ressort qui a pour abscisse x à l'équilibre se trouve à l'instant t déplacé en $x + u(x,t)$, avec :

$$u(x,t) = \mu\, \mathrm{e}^{i(kx - \Omega t)} + \mu^*\, \mathrm{e}^{-i(kx-\Omega t)} \tag{7}$$

Il existe effectivement des solutions de ce genre aux équations du mouvement (5). Cependant, comme la chaîne d'oscillateurs n'est pas un milieu continu, on n'observe les effets de l'onde qu'en une série de points, correspondant aux abscisses $x = ql$; $u(ql,t)$ représente alors le déplacement de l'oscillateur (q) à l'instant t :

$$x_q(t) = u(ql,t) = \mu\, \mathrm{e}^{i(kql - \Omega t)} + \mu^*\, \mathrm{e}^{-i(kql-\Omega t)} \tag{8}$$

On vérifie aisément que cette expression est solution des équations (5) si Ω et k satisfont à :

$$-m\Omega^2 = -m\omega^2 - m\omega_1^2 \left[2 - \mathrm{e}^{ikl} - \mathrm{e}^{-ikl}\right] \tag{9}$$

Ω est donc relié à k par la "loi de dispersion" :

$$\Omega(k) = \sqrt{\omega^2 + 4\omega_1^2 \sin^2\left(\frac{kl}{2}\right)} \tag{10}$$

que nous discuterons en détail plus loin (§ 1-b-δ).

β. Interprétation physique

Dans la solution (8) des équations du mouvement, tous les oscillateurs vibrent à la même fréquence $\Omega/2\pi$, avec la même amplitude $|2\mu|$, mais avec une phase qui dépend périodiquement de leur position au repos. Tout se passe comme si les déplacements des divers oscillateurs étaient déterminés par une onde progressive sinusoïdale, de vecteur d'onde k et de vitesse de phase :

$$v_\varphi(k) = \frac{\Omega(k)}{k} \tag{11}$$

En effet, on démontre aisément à partir de (8) que :

$$x_{q_1+q_2}(t) = x_{q_1}\left(t - \frac{q_2 l}{v_\varphi}\right) \tag{12}$$

c'est-à-dire que l'oscillateur $(q_1 + q_2)$ effectue le même mouvement que l'oscillateur (q_1), mais décalé du temps que met l'onde à parcourir, à la vitesse v_φ, la distance $q_2 l$ qui sépare les deux oscillateurs. Comme tous les oscillateurs sont alors en mouvement, les solutions (8) sont appelées “modes collectifs” de vibration du système.

γ. Valeurs possibles du vecteur d'onde k

Considérons deux valeurs du vecteur d'onde, k et k', différant par un nombre entier de fois $2\pi/l$:

$$k' = k + \frac{2n\pi}{l} \quad \text{avec } n \text{ entier (positif ou négatif);} \tag{13}$$

on a évidemment :

$$\begin{cases} \mathrm{e}^{ik'ql} = \mathrm{e}^{ikql} \\ \\ \Omega(k') = \Omega(k) \end{cases} \tag{14}$$

la seconde relation découlant directement de (10).

On voit alors sur (8) que les deux ondes progressives k et k' conduisent aux mêmes mouvements pour les oscillateurs et sont par suite indiscernables physiquement. Il suffira donc, dans le problème que nous étudions ici, de faire varier k dans un intervalle de largeur $2\pi/l$. Par raison de symétrie, on prend :

$$-\frac{\pi}{l} < k \leq \frac{\pi}{l} \tag{15}$$

L'intervalle correspondant est souvent appelé “première zone de Brillouin”.

δ. Loi de dispersion

La loi de dispersion (10) qui donne la pulsation $\Omega(k)$ associée à chaque valeur de k permet d'étudier la propagation des vibrations dans le système. Si par exemple

on forme un "paquet d'ondes" en superposant des ondes de vecteurs d'onde différents, on sait qu'il lui correspond une vitesse de groupe donnée par :

$$v_G = \frac{\mathrm{d}\Omega(k)}{\mathrm{d}k} \tag{16}$$

qui est différente de v_φ.

La Figure 2 montre l'allure des variations de $\Omega(k)$ en fonction de k, lorsque k varie dans la première zone de Brillouin.

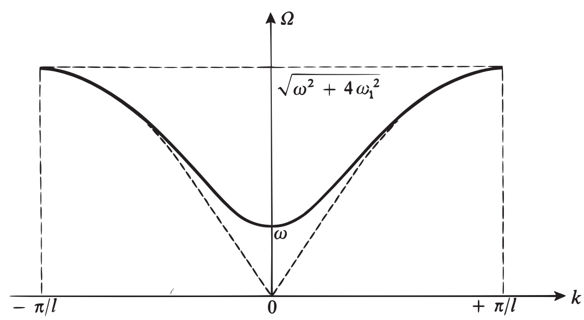


FIGURE *2 – Loi de dispersion donnant les variations de la pulsation des modes propres de vibration en fonction du nombre d'onde k dans la première zone de Brillouin* $[-\pi/l, +\pi/l]$ *; la courbe en pointillés correspond au cas* $\omega = 0$.

On remarque immédiatement sur cette figure que $\Omega(k)$ ne peut pas prendre n'importe quelle valeur : une vibration de fréquence v ne peut se propager librement dans le milieu que si v tombe dans la "bande permise" :

$$\frac{\omega}{2\pi} \leq v \leq \frac{\sqrt{\omega^2 + 4\omega_1^2}}{2\pi} \tag{17}$$

Les autres valeurs de v correspondent à des "bandes interdites". Les deux fréquences extrêmes de l'intervalle (17) sont souvent appelées "fréquences de coupure".

Le mode de pulsation la plus basse, $\Omega(0) = \omega$, a un vecteur d'onde k nul : il correspond à une vibration en phase de tous les oscillateurs dont les particules se déplacent "en bloc" sans changer leur distance relative (Fig. 3), ce qui explique pourquoi la pulsation de ce mode est la même qu'en l'absence de couplage (*cf.* Complément $\mathrm{H_V}$, § 1-b).

Quant au mode de pulsation la plus haute, $\Omega(\pm\pi/l) = \sqrt{\omega^2 + 4\omega_1^2}$, il correspond à une vibration du système où deux oscillateurs consécutifs sont en opposition de phase (Fig. 4) ; les forces d'attraction dues au couplage V interviennent alors de façon maximale.

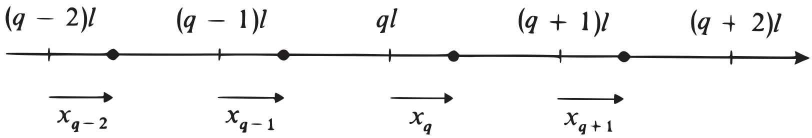


FIGURE *3 – Le mode de fréquence la plus basse ($k = 0$; $\Omega = \omega$) correspond à un déplacement "en bloc" de tous les oscillateurs ; c'est pourquoi sa fréquence ne dépend pas du couplage V.*

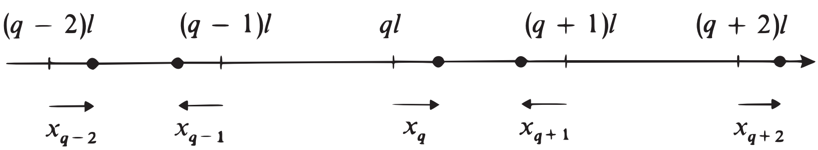


FIGURE *4 – Les modes $k = \pm\pi/l$ sont ceux où deux oscillateurs voisins se déplacent en opposition de phase ; le couplage V modifie alors fortement leur fréquence.*

1-c. Variables normales

α. Obtention d'équations découplées

Revenons aux équations du mouvement (5) et cherchons à introduire de nouvelles variables dynamiques, combinaisons linéaires des x_q, mais évoluant indépendamment les unes des autres.

Multiplions pour cela les deux membres de l'équation (5) par e^{-iqkl} et sommons sur q. Si l'on remarque que :

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} x_{q\pm1}\,\mathrm{e}^{-iqkl} = \mathrm{e}^{\pm ikl} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} x_{q\pm1}\,\mathrm{e}^{-i(q\pm1)kl}$$

$$= \mathrm{e}^{\pm ikl} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} x_q\,\mathrm{e}^{-iqkl} \tag{18}$$

et si l'on pose :

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} x_q(t)\,\mathrm{e}^{-iqkl} = \xi(k,t) \tag{19}$$

on voit que (5) devient :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\xi(k,t) = -\left[\omega^2 + \omega_1^2\left(2 - \mathrm{e}^{ikl} - \mathrm{e}^{-ikl}\right)\right]\xi(k,t) \tag{20}$$

c'est-à-dire encore, compte tenu de (9) :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\xi(k,t) = -\Omega^2(k)\,\xi(k,t) \tag{21}$$

Cette égalité montre que l'évolution dans le temps de $\xi(k,t)$ est indépendante de $\xi(k',t)$ pour k' différent de k. Les quantités $\xi(k,t)$ introduites en (19) sont donc entièrement découplées les unes des autres et ont une loi d'évolution remarquablement simple.

Remarques:

(i) La possibilité de découpler simplement les équations (5) résulte de l'invariance du problème lors d'une translation de l'ensemble des oscillateurs d'une longueur $\pm l$ (remplacement de q par $q \pm 1$) ; cette invariance est elle-même due au fait que la chaîne est régulière et infinie.

(ii) Dans la réalité, toute chaîne est bien sûr finie, même si elle contient un très grand nombre $\mathcal{N}$ d'oscillateurs. Pour trouver ses modes propres de vibration, il faut alors tenir compte des conditions aux limites aux deux extrémités de la chaîne, et le problème devient beaucoup plus compliqué (effets de bords). Au lieu d'obtenir comme ici une infinité continue de modes propres de vibration, correspondant aux diverses valeurs de k de la première zone de Brillouin, on trouve un nombre fini de modes propres, égal au nombre $\mathcal{N}$ d'oscillateurs. Lorsqu'on s'intéresse uniquement au comportement de la chaîne loin des bords, on introduit souvent des conditions aux limites artificielles, différentes des conditions aux limites réelles, mais qui présentent le grand intérêt de simplifier les calculs, tout en conservant l'essentiel des propriétés physiques : on impose aux deux oscillateurs qui se trouvent aux extrémités de la chaîne d'avoir le même mouvement (conditions aux limites "périodiques", appelées encore "conditions de Born-Von Karman"). Comme nous aurons l'occasion de revenir sur ce point à propos de l'étude d'autres structures périodiques (*cf.* Complément F_{XI} ; voir aussi le § 1-c du Complément C_{XIV}), nous n'insisterons pas davantage sur les conditions aux limites périodiques et continuerons la discussion en nous limitant au cas simple d'une chaîne infinie.

La fonction $\xi(k,t)$ introduite en (19) est par définition la somme d'une série de Fourier dont les coefficients sont les déplacements $x_q(t)$. C'est une fonction périodique, de période $2\pi/l$, qui est donc parfaitement déterminée si l'on se donne ses valeurs dans l'intervalle $-\pi/l \leq k \leq \pi/l$ [nous retrouvons la première zone de Brillouin définie en (15)] ; $\xi(k,t)$ dépend des positions de tous les oscillateurs à l'instant t. Réciproquement, ces positions sont déterminées sans ambiguïté lorsqu'on se donne, à un instant t, les valeurs de ξ dans l'intervalle (15) ; il est en effet possible d'inverser l'égalité (19) puisque, en utilisant :

$$\int_{-\pi/l}^{+\pi/l} \mathrm{d}k\, \mathrm{e}^{i(q-q')kl} = \frac{2\pi}{l}\delta_{qq'} \tag{22}$$

on obtient :

$$x_q(t) = \frac{l}{2\pi} \int_{-\pi/l}^{+\pi/l} \mathrm{d}k\, \xi(k,t)\, \mathrm{e}^{iqkl} \tag{23}$$

Remarquons d'ailleurs que, comme les déplacements $x_q(t)$ sont réels, la fonction $\xi(k,t)$ satisfait à :

$$\xi(-k,t) = \xi^*(k,t) \tag{24}$$

On peut de même définir, à partir des impulsions $p_q(t) = m\dot{x}_q(t)$, la fonction :

$$\pi(k,t) = \sum_q p_q(t)\, \mathrm{e}^{-ikql} \tag{25}$$

à partir de laquelle on peut inversement exprimer les $p_q(t)$:

$$p_q(t) = \frac{l}{2\pi} \int_{-\pi/l}^{+\pi/l} \pi(k,t)\, \mathrm{e}^{ikql}\, \mathrm{d}k \tag{26}$$

La réalité des $p_q(t)$ implique que :

$$\pi(-k,t) = \pi^*(k,t) \tag{27}$$

En dérivant terme à terme les deux membres de (19) et en utilisant (25) puis (21), on obtient finalement :

$$\begin{cases} m\dfrac{\partial}{\partial t}\xi(k,t) = \pi(k,t) & \text{(28a)} \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\pi(k,t) = -m\Omega^2(k)\,\xi(k,t) & \text{(28b)} \end{cases}$$

A l'instant t, l'état dynamique du système est caractérisé aussi bien par la donnée des $x_q(t)$ et $p_q(t)$ pour tous les entiers (positifs, négatifs ou nuls) que par celle des “variables normales” $\xi(k,t)$ et $\pi(k,t)$ (où k prend toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin). Les équations d'évolution (28) des variables normales correspondant à chaque valeur de k sont celles qui décrivent l'évolution de la position et de l'impulsion d'un oscillateur harmonique de masse m et de pulsation $\Omega(k)$; cependant, ξ et π sont complexes. Nous avons donc ramené l'étude de la chaîne infinie mais discrète d'oscillateurs harmoniques couplés à celle d'un ensemble continu d'oscillateurs fictifs indépendants (repérés par l'indice k).

Remarques:

En toute rigueur, ces oscillateurs fictifs ne sont pas complètement indépendants puisque, d'après les conditions de réalité (24) et (27), les valeurs initiales $\xi(k,0)$ et $\pi(k,0)$ doivent vérifier :

$$\begin{aligned} \xi(k,0) &= \xi^*(-k,0) \\ \pi(k,0) &= \pi^*(-k,0) \end{aligned} \tag{29}$$

β. *Variables normales $\alpha(k,t)$ associées aux ondes progressives*

Il est commode (voir également le § 1-a du Complément G_V) de condenser les deux variables normales $\xi(k,t)$ et $\pi(k,t)$ en une seule, $\alpha(k,t)$ définie par :

$$\alpha(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\hat{\xi}(k,t) + i\hat{\pi}(k,t)\right] \tag{30}$$

où $\hat{\xi}(k,t)$ et $\hat{\pi}(k,t)$ sont des quantités sans dimensions proportionnelles à $\xi(k,t)$ et $\pi(k,t)$:

$$\begin{cases} \hat{\xi}(k,t) = \beta(k)\,\xi(k,t) \\ \hat{\pi}(k,t) = \dfrac{1}{\hbar\beta(k)}\,\pi(k,t) \end{cases} \tag{31}$$

Pour simplifier les calculs quantiques présentés plus loin, nous poserons :

$$\beta(k) = \sqrt{\frac{m\Omega(k)}{\hbar}} \tag{32}$$

On montre aisément à partir de (30) que les deux équations (28) sont équivalentes à l'équation unique :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\alpha(k,t) = \Omega(k)\,\alpha(k,t) \tag{33}$$

qui est du premier ordre en t [$\alpha(k,t)$ est entièrement définie par la donnée de $\alpha(k,0)$ alors que $\xi(k,t)$ dépend de $\xi(k,0)$ et $\pi(k,0)$]. La solution générale de (33) s'écrit :

$$\alpha(k,t) = \alpha(k,0)\,\mathrm{e}^{-i\Omega(k)t} \tag{34}$$

En utilisant (19) et (25), on obtient aisément l'expression de $\alpha(k,t)$ en fonction des $x_q(t)$ et $p_q(t)$:

$$\alpha(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(k)\sum_q \mathrm{e}^{-iqkl}\left[x_q(t) + i\frac{p_q(t)}{m\Omega(k)}\right] \tag{35}$$

Montrons réciproquement que les $x_q(t)$ et $p_q(t)$ s'expriment simplement en fonction des $\alpha(k,t)$. D'après (24) et (27) :

$$\begin{aligned} \alpha^*(-k,t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\hat{\xi}^*(-k,t) - i\,\hat{\pi}^*(-k,t)\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\hat{\xi}(k,t) - i\,\hat{\pi}(k,t)\right] \end{aligned} \tag{36}$$

On en déduit :

$$\hat{\xi}(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(k,t) + \alpha^*(-k,t)\right] \tag{37a}$$

$$\hat{\pi}(k,t) = -\frac{i}{\sqrt{2}}\left[\alpha(k,t) - \alpha^*(-k,t)\right] \tag{37b}$$

ce qui permet d'écrire la formule (23) sous la forme :

$$x_q(t) = \frac{l}{2\pi\sqrt{2}} \left\{ \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \frac{\alpha(k,t)}{\beta(k)} \, \mathrm{e}^{iqkl} \mathrm{d}k + \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \frac{\alpha^*(-k,t)}{\beta(k)} \, \mathrm{e}^{iqkl} \mathrm{d}k \right\} \tag{38}$$

En changeant k en $-k$ dans la deuxième intégrale, on obtient finalement [$\beta(k)$ est une fonction paire de k] :

$$x_q(t) = \frac{l}{2\pi\sqrt{2}} \left\{ \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \frac{\alpha(k,t)}{\beta(k)} \, \mathrm{e}^{iqkl} \mathrm{d}k + \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \frac{\alpha^*(k,t)}{\beta(k)} \, \mathrm{e}^{-iqkl} \mathrm{d}k \right\} \tag{39}$$

Un calcul analogue donne à partir de (26) :

$$p_q(t) = \frac{l}{2\pi\sqrt{2}} \frac{\hbar}{i} \left\{ \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \beta(k) \, \alpha(k,t) \, \mathrm{e}^{iqkl} \mathrm{d}k - \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \beta(k) \, \alpha^*(k,t) \, \mathrm{e}^{-iqkl} \mathrm{d}k \right\} \tag{40}$$

L'état du système est donc aussi bien décrit par les $\alpha(k,t)$ que par l'ensemble des $x_q(t)$ et $p_q(t)$.

Si l'on remplace dans (39) $\alpha(k,t)$ par son expression générale (34), $x_q(t)$ prend la forme :

$$x_q(t) = \frac{l}{2\pi\sqrt{2}} \left\{ \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \mathrm{d}k \frac{\alpha(k,0)}{\beta(k)} \, \mathrm{e}^{i[qkl - \Omega(k)t]} + c.c. \right\} \tag{41}$$

La solution la plus générale du problème de la chaîne d'oscillateurs couplés apparaît donc comme une superposition linéaire d'ondes progressives telles que nous les avons introduites au § 1-b précédent (les coefficients de cette combinaison linéaire étant $\dfrac{l}{2\pi\sqrt{2}} \dfrac{\alpha(k,0)}{\beta(k)}$). Ces ondes progressives constituent les modes propres de vibration du système[1].

Remarque:

Pour chaque valeur de k, les deux termes figurant aux seconds membres de (39) et (40) sont complexes conjugués l'un de l'autre, ce qui assure la réalité des $x_q(t)$ et $p_q(t)$ sans qu'il soit nécessaire d'imposer une condition quelconque aux $\alpha(k,t)$. Les $\alpha(k,t)$ sont par suite des variables réellement indépendantes.

1-d. Energie totale et énergie de chacun des modes

L'énergie totale du système considéré est la somme des énergies cinétiques de chaque particule (q) et des énergies potentielles (1) et (6) :

$$\mathcal{H}(\ldots x_{-1}, \, x_0, \, x_{+1}, \, \ldots p_{-1}, \, p_0, \, p_{+1} \ldots) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{2m} p_q^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 x_q^2 + \frac{1}{2} m\omega_1^2 \left(x_q - x_{q+1} \right)^2 \right] \tag{42}$$

1. On aurait également pu introduire les modes correspondant à des ondes stationnaires dans le système (somme de deux ondes progressives de même fréquence et de vitesses opposées) ; on aurait alors obtenu des résultats équivalents mais dans lesquels les mouvements du système seraient décomposés sur une “base” différente. C'est d'ailleurs une décomposition de ce type qui est utilisée dans le Complément K_V.

Nous allons voir dans ce paragraphe que cette énergie peut s'exprimer très simplement en fonction de celles que l'on peut associer à chacun des modes.

Calculons en effet les diverses sommes qui interviennent dans (42) ; comme les écarts x_q sont les coefficients de la série de Fourier qui définit la fonction $\xi(k,t)$, l'égalité de Parseval [Appendice I, relation (18)] donne immédiatement :

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} (x_q)^2 = \frac{l}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} |\xi(k,t)|^2 \, \mathrm{d}k \tag{43}$$

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} (p_q)^2 = \frac{l}{2\pi} \int_{-\pi/l}^{+\pi/l} |\pi(k,t)|^2 \, \mathrm{d}k \tag{44}$$

Il reste alors à calculer la somme qui, dans (42), correspond au couplage. Pour cela on peut remarquer comme en (18) que, si les écarts x_q sont les coefficients de la série de Fourier de $\xi(k,t)$, les x_{q+1} sont ceux de $\mathrm{e}^{ikl}\ \xi(k,t)$; les différences $(x_q - x_{q+1})$ sont donc les coefficients de la série de Fourier de $[1 - \mathrm{e}^{ikl}\xi(k,t)]$, et l'égalité de Parseval donne :

$$\begin{aligned}\sum_{q=-\infty}^{+\infty} (x_q - x_{q+1})^2 &= \frac{l}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} |(1 - \mathrm{e}^{ikl}\xi(k,t)|^2 \, \mathrm{d}k \\ &= \frac{l}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} 4\sin^2\left(\frac{kl}{2}\right) |\xi(k,t)|^2 \, \mathrm{d}k \end{aligned} \tag{45}$$

En reportant (43), (44) et (45) dans (42), on obtient finalement :

$$\mathcal{H} = \frac{l}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \left\{ \frac{m}{2} \left[\omega^2 + 4\omega_1^2 \sin^2\left(\frac{kl}{2}\right)\right] |\xi(k,t)|^2 + \frac{1}{2m} |\pi(k,t)|^2 \right\} \mathrm{d}k \tag{46}$$

Nous écrirons ce résultat sous la forme :

$$\mathcal{H} = \frac{l}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} h(k) \, \mathrm{d}k \tag{47}$$

avec :

$$h(k) = \frac{1}{2}\ m\Omega^2(k)\ |\xi(k,t)|^2 + \frac{1}{2m}\ |\pi(k,t)|^2 \tag{48}$$

$\mathcal{H}$ apparaît donc comme la somme (en fait, l'intégrale) des énergies associées aux oscillateurs harmoniques fictifs découplés dont $\xi(k,t)$ donne la position et $\pi(k,t)$ l'impulsion.

On peut également exprimer $h(k)$ en fonction des variables $\alpha(k,t)$ associées chacune à un mode propre. En effet, à partir de (37), on transforme l'expression (48) en :

$$h(k) = \frac{1}{2}\ \hbar\Omega(k)\ \Big[\alpha(k,t)\alpha^*(k,t) + \alpha^*(-k,t)\alpha(-k,t)\Big] \tag{49}$$

c'est-à-dire encore, compte tenu de (34) :

$$h(k) = \frac{1}{2}\,\hbar\Omega(k)\,\Big[\alpha(k,0)\alpha^*(k,0) + \alpha^*(-k,0)\alpha(-k,0)\Big] \tag{50}$$

$h(k)$ est donc indépendant du temps, ce qui n'est pas étonnant puisque $h(k)$ est l'énergie d'un oscillateur harmonique. D'autre part, on retrouve sur (47) que les oscillateurs fictifs sont indépendants, puisque l'énergie totale $\mathcal{H}$ est simplement la somme des énergies associées à chacun d'eux.

En reportant l'expression (49) dans (47), on obtient :

$$\mathcal{H} = \frac{l}{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \mathrm{d}k\,\frac{1}{2}\hbar\Omega(k)\,\Big[\alpha(k,t)\alpha^*(k,t) + \alpha(-k,t)\alpha^*(-k,t)\Big] \tag{51}$$

On peut alors changer k en $-k$ dans l'intégrale du deuxième terme, et considérer $\mathcal{H}$ comme la somme des énergies $h'(k)$ associées aux modes propres caractérisés par les $\alpha(k,t)$:

$$\mathcal{H} = \frac{l}{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \mathrm{d}k\,h'(k) \tag{52}$$

avec :

$$\begin{aligned} h'(k) &= \hbar\Omega(k)\ \alpha^*(k,t)\ \alpha(k,t) \\ &= \hbar\Omega(k)\ \alpha^*(k,0)\ \alpha(k,0) \end{aligned} \tag{53}$$

2. Etude quantique

Le traitement quantique du problème de la chaîne indéfinie d'oscillateurs couplés est basé, d'après les règles générales de quantification, sur le remplacement des grandeurs classiques $x_q(t)$ et $p_q(t)$ par des observables X_q et P_q vérifiant les relations de commutation canoniques :

$$[X_{q_1}, P_{q_2}] = i\hbar\,\delta_{q_1 q_2} \tag{54}$$

2-a. Etats stationnaires en l'absence de couplage

En l'absence de couplage ($\omega_1 = 0$), l'hamiltonien H du système s'écrit :

$$\begin{aligned} H(\omega_1 = 0) &= \sum_q \left[\frac{1}{2}m\omega^2 X_q^2 + \frac{1}{2m}P_q^2\right] \\ &= \sum_q H_q \end{aligned} \tag{55}$$

où H_q est l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension, agissant dans l'espace des états de la particule (q).

Introduisons l'opérateur a_q défini par :

$$a_q = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}X_q + \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}}P_q\right] \tag{56}$$

H_q peut alors s'écrire :

$$H_q = \frac{1}{2}\left(a_q a_q^\dagger + a_q^\dagger a_q\right)\hbar\omega = \left(a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{57}$$

a_q et $a_q^\dagger$ sont les opérateurs de destruction et de création d'un quantum d'énergie pour l'oscillateur (q). Nous savons (Chap. V, § C-1-a) que les états propres de H_q sont donnés par :

$$|\varphi^q_{n_q}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(n_q)!}}\left(a_q^\dagger\right)^{n_q}|\varphi^q_0\rangle \tag{58}$$

où $|\varphi^q_0\rangle$ est l'état fondamental de l'oscillateur (q) et n_q un entier positif ou nul. Si nous repérons l'énergie $E^q_{n_q}$ de l'état $|\varphi^q_{n_q}\rangle$ en prenant comme origine l'énergie de l'état fondamental [ce qui revient à supprimer, dans (57), le terme 1/2], nous obtenons :

$$E^q_{n_q} = n_q\,\hbar\omega \tag{59}$$

En l'absence de couplage, les états stationnaires du système global sont des produits tensoriels de la forme :

$$\ldots \otimes |\varphi^{-1}_{n_{-1}}\rangle \otimes |\varphi^0_{n_0}\rangle \otimes |\varphi^1_{n_1}\rangle \otimes \ldots \tag{60}$$

leurs énergies étant [2] :

$$E = \sum_q E^q_{n_q} = [\ldots + n_{-1} + n_0 + n_1 + \ldots]\,\hbar\omega \tag{61}$$

L'état fondamental, dont l'énergie a été choisie comme origine, n'est pas dégénéré ; en effet, $E = 0$ n'est obtenu, dans (61), que pour :

$$n_q = 0 \quad \text{quel que soit } q \tag{62}$$

L'état (60) correspondant est donc unique. Par contre, tous les autres niveaux sont infiniment dégénérés. Par exemple, au premier niveau, d'énergie $\hbar\omega$, correspondent tous les états (60) pour lesquels tous les nombres n_q sont nuls, sauf un seul qui est égal à un ; tous les oscillateurs sont alors dans leur état fondamental, sauf un ; c'est parce que l'excitation peut être localisée sur l'un quelconque des oscillateurs que le niveau $E = \hbar\omega$ est infiniment dégénéré.

2-b. Effets du couplage

Lorsque le couplage n'est pas nul, l'opérateur hamiltonien devient :

$$H = H(\omega_1 = 0) + V \tag{63}$$

2. Si nous n'avions pas changé l'origine des énergies de chaque oscillateur en supprimant le terme 1/2 dans (57), nous aurions trouvé une énergie infinie quels que soient les nombres quantiques n_q. Cette difficulté ne se présente pas si, au lieu d'une chaîne infinie, on considère une chaîne constituée d'un nombre très grand mais fini d'oscillateurs. Cependant, apparaissent alors les problèmes liés aux "effets de bord".

avec :

$$V = \frac{1}{2} m\omega_1^2 \sum_q \left(X_q - X_{q+1}\right)^2 \tag{64}$$

Les états (60) ne sont plus dans ce cas les états stationnaires du système. En effet, ce sont des états propres de $H(\omega_1 = 0)$, mais non de V. Pour le voir, écrivons V en fonction des opérateurs a_q et $a_q^\dagger$:

$$V = \frac{1}{4} \hbar\omega_1 \frac{\omega_1}{\omega} \sum_q \left(a_q + a_q^\dagger - a_{q+1} - a_{q+1}^\dagger\right)^2 \tag{65}$$

Il est clair alors que l'action de V sur un état du type (60) ne redonne pas ce même état : les nombres n_q ne sont plus de "bons nombres quantiques", car par exemple V peut transférer une excitation du site (q) au site $(q+1)$ (terme en $a_{q+1}^\dagger a_q$).

Pour trouver les états stationnaires du système en présence du couplage, il est commode, comme en mécanique classique, d'introduire des "variables normales", c'est-à-dire des opérateurs associés aux modes propres du système.

2-c. Opérateurs normaux. Relations de commutation

Aux variables normales $\xi(k,t)$ et $\pi(k,t)$ correspondent les opérateurs $\Xi(k)$ et $\Pi(k)$ définis par :

$$\Xi(k) = \sum_q X_q \, \mathrm{e}^{-iqkl} \tag{66a}$$

$$\Pi(k) = \sum_q P_q \, \mathrm{e}^{-iqkl} \tag{66b}$$

Le domaine de variation du paramètre continu k est toujours restreint à la première zone de Brillouin (15). Remarquons que, les variables normales $\xi(k,t)$ et $\pi(k,t)$ étant complexes, les opérateurs $\Xi(k)$ et $\Pi(k)$ associés ne sont pas hermitiques, contrairement à X_q et P_q. Aux relations (24) et (27) correspondent ici :

$$\Xi(-k) = \Xi^\dagger(k) \tag{67a}$$

$$\Pi(-k) = \Pi^\dagger(k) \tag{67b}$$

Les relations de commutation canoniques (54) permettent de calculer les commutateurs des $\Xi(k)$ et $\Pi(k)$ entre eux. On voit immédiatement que $\Xi(k)$ et $\Xi(k')$ commutent, de même que $\Pi(k)$ et $\Pi(k')$. Quant au commutateur $[\Xi(k),\, \Pi^\dagger(k')]$, il s'écrit :

$$\begin{aligned} [\Xi(k), \Pi^\dagger(k')] &= \sum_q \sum_{q'} [X_q, P_{q'}] \, \mathrm{e}^{-iqkl} \mathrm{e}^{+iq'k'l} \\ &= i\hbar \sum_q \mathrm{e}^{-iq(k-k')l} \end{aligned} \tag{68}$$

D'après la relation (31) de l'Appendice II et le fait que k et k' appartiennent tous deux à l'intervalle (15), on obtient :

$$[\Xi(k), \Pi^\dagger(k')] = i\hbar \frac{2\pi}{l} \delta(k - k') \tag{69}$$

Nous avons vu au § 1-c-β qu'il est commode de condenser les deux variables normales $\xi(k,t)$ et $\pi(k,t)$ en une seule, $\alpha(k,t)$ [formule (30)]. L'opérateur associé à $\alpha(k,t)$ sera :

$$a(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\beta(k)\, \Xi(k) + \frac{i}{\hbar\beta(k)} \Pi(k) \right] \tag{70}$$

où $\beta(k)$ est défini en (32) ; remarquons que l'adjoint de $a(k)$ s'écrit :

$$a^\dagger(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\beta(k)\, \Xi^\dagger(k) - \frac{i}{\hbar\beta(k)} \Pi^\dagger(k) \right] \tag{71}$$

En utilisant (69) ainsi que (67), on trouve sans difficulté que :

$$[a(k), a(k')] = \left[a^\dagger(k), a^\dagger(k')\right] = 0 \tag{72a}$$

$$\left[a(k), a^\dagger(k')\right] = \frac{2\pi}{l} \delta(k - k') \tag{72b}$$

A la grandeur classique $h(k)$ définie en (48) correspond l'opérateur :

$$H(k) = \frac{1}{2m}\, \Pi(k)\, \Pi^\dagger(k) + \frac{1}{2}\, m\Omega^2(k)\; \Xi(k)\, \Xi^\dagger(k) \tag{73}$$

puisque $\Xi(k)$ et $\Xi^\dagger(k)$ commutent, ainsi que $\Pi(k)$ et $\Pi^\dagger(k)$. Pour obtenir l'équivalent de la formule classique (49), il faut prendre garde au fait que $a(k)$ et $a^\dagger(k)$ ne commutent pas, et donc conserver l'ordre dans lequel ces opérateurs apparaissent au cours du calcul. Les relations (37) s'écrivent ici, si l'on tient compte de (67) :

$$\beta(k)\, \Xi(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[a(k) + a^\dagger(-k)\right] \tag{74a}$$

$$\frac{1}{\hbar\beta(k)}\, \Pi(k) = -\frac{i}{\sqrt{2}} \left[a(k) - a^\dagger(-k)\right] \tag{74b}$$

En reportant ces expressions dans (73), on trouve :

$$H(k) = \frac{1}{2}\hbar\Omega(k) \left[a(k)a^\dagger(k) + a^\dagger(-k)a(-k)\right] \tag{75}$$

Comme en (52), on peut mettre l'hamiltonien total H du système sous la forme :

$$H = \frac{l}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{l}}^{+\frac{\pi}{l}} \mathrm{d}k\, H'(k) \tag{76}$$

avec :

$$H'(k) = \frac{1}{2}\hbar\Omega(k)\left[a(k)a^\dagger(k) + a^\dagger(k)a(k)\right] \tag{77}$$

$a(k)$ et $a^\dagger(k)$ apparaissent alors comme des opérateurs d'annihilation et de création analogues à ceux d'un oscillateur harmonique ; toutefois, comme k est un indice continu, les relations de commutation (72) font intervenir $\delta(k - k')$ au lieu d'un symbole de Kronecker, ce qui oblige à garder $H'(k)$ sous la forme symétrique (77). On peut facilement montrer que les divers opérateurs $H'(k)$ commutent entre eux :

$$[H'(k), H'(k')] = 0 \tag{78}$$

2-d. Etats stationnaires en présence du couplage

D'après les formules (76) et (77), l'état fondamental $|0\rangle$ du système des oscillateurs couplés est défini par la condition :

$$a(k)|0\rangle = 0 \tag{79}$$

pour toutes les valeurs de k. Les autres états stationnaires s'obtiennent à partir de l'état $|0\rangle$ par action des opérateurs $a^\dagger(k)$; leur énergie est l'intégrale des énergies associées aux divers modes. Un certain nombre de difficultés apparaissent par suite de l'infinité continue de modes propres ; en particulier, l'énergie de l'état fondamental que l'on déduit de (76) et (77) est infinie. Nous ne discuterons pas ici ces difficultés, qui n'apparaissent d'ailleurs pas pour une chaîne réelle, c'est-à-dire finie (*cf.* note du § 2-a).

La formule (10) donne la valeur du quantum d'énergie $\hbar\Omega(k)$ associé à chaque mode. Elle indique donc quels quanta d'énergie le système peut absorber ou émettre : ceux-ci correspondent obligatoirement à des fréquences situées dans la bande permise (17).

3. Application à l'étude des vibrations dans un cristal : les phonons

3-a. Position du problème

Considérons un corps solide, constitué d'un très grand nombre d'atomes (ou d'ions) dont les positions d'équilibre sont disposées régulièrement dans l'espace, aux nœuds d'un réseau cristallin. Pour simplifier, nous allons supposer que ce réseau est à une dimension, et l'assimiler à une chaîne linéaire indéfinie d'atomes. Nous nous proposons ici d'utiliser les résultats des paragraphes précédents pour étudier le mouvement des noyaux de ces atomes autour de leur position d'équilibre.

Dans ce but, nous allons recourir à la même approximation que dans l'étude des vibrations moléculaires (approximation de Born-Oppenheimer ; *cf.* Complément A_V, remarque du § 1-a). Nous supposerons que l'on peut d'abord calculer le mouvement des électrons en considérant les positions des noyaux comme des paramètres x_q fixes, c'est-à-dire résoudre l'équation de Schrödinger correspondante (en réalité, cette équation est elle-même trop complexe pour pouvoir être résolue exactement ; on devra, dans la pratique, se contenter là aussi d'approximations). Nous désignerons ensuite par $E_{el}(..., x_{-1}, x_0, x_1, ...)$ l'énergie du système électronique dans son état fondamental [x_q étant l'écart du noyau (q) par rapport à sa

position d'équilibre]. On peut montrer qu'il est alors possible de calculer le mouvement des noyaux, avec une bonne approximation, en considérant qu'ils possèdent une énergie potentielle totale $U_N(... x_{-1}, x_0, x_1, ...)$ égale à la somme de leur énergie d'interaction électrostatique et de $E_{el}(..., x_{-1}, x_0, x_1, ...)$.

En fait, nous allons encore simplifier le problème en faisant quelques hypothèses raisonnables sur U_N (ce qui est indispensable, puisque nous ne connaissons pas E_{el}). Nous allons supposer que U_N décrit essentiellement les interactions de chacun des noyaux avec ses plus proches voisins (dans une chaîne linéaire indéfinie, chaque noyau a deux tels voisins), c'est-à-dire que l'on peut négliger les forces qui s'exercent entre noyaux non contigus. De plus, nous admettrons que, dans le domaine des valeurs que peuvent atteindre les écarts x_q, U_N est bien représenté par une expression de la forme :

$$U_N \simeq \frac{1}{2} m\omega_1^2 \sum_q (x_q - x_{q+1})^2 \tag{80}$$

où m est la masse d'un noyau et ω_1 caractérise l'intensité de son interaction avec ses voisins ; nous ne tiendrons donc pas compte des termes d'ordre supérieur en $(x_q - x_{q+1})$, c'est-à-dire de l'anharmonicité du potentiel.

L'expression (80) étant identique à (6), nous pouvons appliquer les résultats des paragraphes précédents au modèle simple de corps solide que nous venons de définir. Remarquons toutefois qu'il nous faut prendre $\omega = 0$, puisque U_N est l'énergie potentielle totale du système des noyaux : ceux-ci interagissent avec leurs voisins, mais ne sont pas, en plus, élastiquement liés à leur position d'équilibre [3].

3-b. Modes propres. vitesse du son dans le cristal

Chacun des modes propres de vibration du cristal est caractérisé par un vecteur d'onde k et une pulsation $\Omega(k)$. En physique des solides, on appelle "phonon" le quantum d'énergie associé à un mode. On peut considérer les phonons comme des particules, d'énergie $\hbar\Omega(k)$ et d'impulsion $\hbar k$. En réalité, un phonon n'est pas une véritable particule, puisque son existence traduit un état de vibration collective des particules réelles qui constituent le cristal ; on dit quelquefois que les phonons sont des "pseudo-particules" : ils sont tout à fait analogues aux particules fictives, de position $x_G(t)$ et $x_R(t)$, que nous avons introduites dans le Complément H_V. De plus, on peut créer ou détruire un phonon en fournissant au cristal, ou en lui retirant, l'énergie de vibration correspondante, alors que (au moins dans le domaine non relativiste auquel nous nous restreignons) on ne peut pas créer ou détruire une particule telle qu'un électron. Remarquons à ce sujet que, le nombre de phonons dans un mode donné n'étant pas limité, les phonons sont des bosons (Chap. XIV).

La loi de dispersion donnant la fonction $\Omega(k)$ diffère pour les phonons de celle qui a été discutée au § 1.b.δ, car la pulsation ω est ici nulle ; on obtient dans ce cas,

3. Le modèle d'Einstein, que nous avons décrit dans le Complément A_V, se fonde sur une hypothèse différente : on suppose que chaque noyau "voit" un potentiel moyen, dû à ses interactions avec l'ensemble des autres noyaux, mais pratiquement indépendant des positions exactes de ces autres noyaux. En première approximation, ce potentiel moyen est considéré comme parabolique ; on a dans ce cas un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants. Ici, au contraire, nous étudions un modèle un peu plus fin, dans lequel on tient compte explicitement (quoique de manière approximative) de l'interaction entre les divers noyaux.

en prenant $\omega = 0$ dans (10) :

$$\Omega(k) = 2\omega_1 \left|\sin\left(\frac{kl}{2}\right)\right| \tag{81}$$

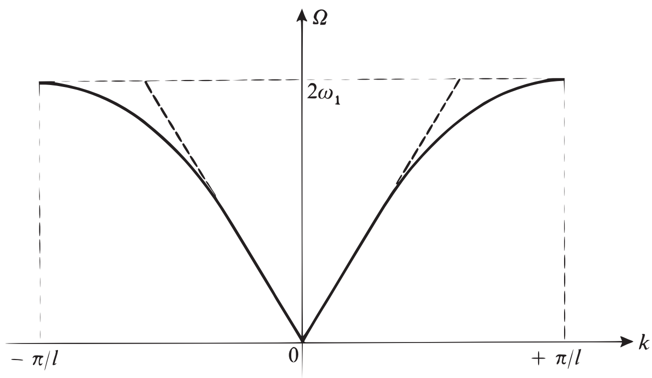


FIGURE 5 – *Loi de dispersion pour des phonons (courbe de la Figure 2 pour* $\omega = 0$*) ; la pente de la courbe à l'origine donne la vitesse du son dans le cristal.*

La courbe représentative de $\Omega(k)$ est donnée sur la Figure 5 ; elle se compose de deux demi-arches de sinusoïde. Contrairement à ce qui se produit pour ω différent de zéro, $\Omega(k)$ s'annule maintenant pour $k = 0$, et varie linéairement lorsque k est très petit. En effet, tant que :

$$|k| \ll \frac{1}{l} \tag{82}$$

on a :

$$\Omega(k) \simeq \omega_1 |kl| = v_s |k| \tag{83}$$

où :

$$v_s = \omega_1 l \tag{84}$$

La condition (82) exprime que la longueur d'onde $2\pi/|k|$ associée au mode considéré est très grande devant le pas l du réseau. Pour de telles longueurs d'onde, la structure discontinue de la chaîne passe inaperçue, et le milieu n'est pas dispersif : la vitesse de phase $\Omega(k)/|k| \simeq v_s$ est indépendante de k; ceci implique qu'un paquet d'ondes où n'interviennent que de faibles valeurs de k (de même signe) se propage sans déformation à la vitesse v_s. Comme les longueurs d'onde acoustiques vérifient (82), v_s est la vitesse du son dans le cristal.

Lorsque $|k|$ est de l'ordre de $1/l$, la structure discontinue de la chaîne intervient, et la pulsation $\Omega(k)$ croît moins vite avec $|k|$ que ne l'indiquerait la formule (83) (sur la Figure 5, la courbe s'écarte des droites en traits tiretés qui sont ses

tangentes à l'origine). Le milieu est alors dispersif, et un paquet d'ondes se déplace à la vitesse de groupe :

$$v_G = \frac{\mathrm{d}\Omega(k)}{\mathrm{d}k} \neq \frac{\Omega(k)}{k} \tag{85}$$

Enfin, lorsque la valeur de k s'approche des limites de la première zone de Brillouin ($k \longrightarrow \pm\pi/l$), on voit sur la Figure 5 que la vitesse de groupe tend vers zéro. Comme dans un guide d'ondes électromagnétiques, la vitesse de propagation s'annule lorsqu'on atteint la fréquence de coupure (ici $\omega_1/2\pi$).

La Figure 5 peut également être considérée comme donnant le spectre des énergies $\hbar\Omega(k)$ possibles pour les phonons, en fonction de leur impulsion $\hbar k$. La connaissance d'un tel spectre, pour un cristal réel, est très importante. Elle permet de préciser les énergies et impulsions que le cristal est susceptible de fournir ou d'absorber lorsqu'il interagit avec un autre système. Par exemple, on peut interpréter la diffusion inélastique de la lumière par un cristal (effet Brillouin) comme résultant de l'annihilation ou de la création d'un phonon avec changement de l'énergie et de l'impulsion du photon incident (l'énergie et l'impulsion totales étant conservées au cours du processus).

Remarque:

Le modèle simple à une dimension que nous avons développé nous a permis de dégager des notions physiques importantes, qui restent valables pour un cristal réel : quanta d'énergie associés aux modes propres, dispersion du milieu, bandes de fréquence (et donc d'énergie) permises et interdites.

Dans la réalité, le réseau cristallin est à trois dimensions, et un mode propre est caractérisé par un véritable vecteur d'onde $\mathbf{k}$; Ω dépend alors, en général, non seulement du module de $\mathbf{k}$, mais aussi de sa direction. De plus, il peut se produire (c'est notamment le cas pour un cristal ionique) que les nœuds du réseau ne soient pas tous occupés par des particules identiques, mais que l'on ait par exemple deux sortes de particules différentes, qui alternent régulièrement [4]. Il apparaît alors, pour chaque vecteur d'onde $\mathbf{k}$, plusieurs pulsations $\Omega(\mathbf{k})$; certaines d'entre elles, qui s'annulent lorsque $|\mathbf{k}| \longrightarrow 0$, constituent des “branches acoustiques” comme celle que nous avons rencontrée ci-dessus ; les autres appartiennent à ce que l'on appelle [5] des “branches optiques” dans lesquelles un phonon d'impulsion nulle a une énergie non nulle. Il n'est pas question d'étudier ici tous ces problèmes, bien qu'ils soient d'une importance primordiale en physique des solides.

Références et conseils de lecture :

Chaîne d'oscillateurs classiques couplés : Berkeley 3 (7.1), §§ 2.4 et 3.5.
Voir section 13 de la bibliographie, en particulier Kittel (13.2), Chap. 5.
Autres exemples d'oscillations collectives : Feynman III (1.2), Chap. 15.

4. Un cristal réel contient des impuretés et des imperfections réparties au hasard. Nous ne parlons ici que des cristaux parfaits, sans impureté.

5. L'origine de cette dénomination est que, dans un cristal ionique, les phonons “optiques” sont couplés à des ondes électromagnétiques de longueur d'onde très supérieure au pas du réseau, comme celles du domaine visible.

Complément K_V

Modes de vibration d'un système physique continu. Application au rayonnement ; photons

1. Position du problème

Dans les Compléments H_V et J_V, nous avons introduit l'idée de variables normales pour un système de deux ou d'une infinité dénombrable d'oscillateurs harmoniques couplés. Le but du présent complément est de montrer que les mêmes idées peuvent être également appliquées au champ électromagnétique, qui est un système physique continu (aucune limite inférieure naturelle n'existe pour la longueur d'onde du rayonnement). La quantification du rayonnement électromagnétique sera reprise beaucoup plus en détail au Chapitre XIX.

Avant d'aborder cette étude qui soulève un certain nombre de problèmes, et afin d'assurer une transition plus progressive avec les Compléments H_V et J_V précédents, nous commencerons par étudier au § 2 les modes de vibration d'un système mécanique continu : la corde vibrante. Il est bien évident qu'à l'échelle atomique, un tel système n'est pas continu : la corde est constituée d'un très grand nombre d'atomes. Nous allons cependant ignorer cette structure atomique et traiter la corde comme si elle était réellement continue, le but essentiel du calcul étant de montrer comment on peut introduire des variables normales pour un système continu. Comme de plus il s'agit d'un système mécanique, nous pourrons définir sans difficultés les moments conjugués des variables normales, calculer l'hamiltonien du système et montrer qu'il apparaît effectivement comme une somme d'hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques indépendants à une dimension. Nous discuterons également en détail la quantification d'un tel système.

Les résultats obtenus au § 2 nous permettront d'aborder, au § 3, l'étude des modes de vibration du rayonnement. Nous montrerons que l'étude du rayonnement régnant dans une cavité parallélépipédique conduit à des équations très semblables à celles de la corde vibrante ; les mêmes transformations permettent d'introduire des

variables normales pour le rayonnement (associées aux ondes stationnaires susceptibles d'exister dans la cavité), complètement découplées les unes des autres. Nous nous contenterons ensuite de généraliser les résultats obtenus au § 2 pour arriver simplement à la notion de photon (il ne peut en effet être question ici de montrer rigoureusement comment on peut introduire, pour un système non mécanique comme le champ électromagnétique, des moments conjugués, un lagrangien et un hamiltonien).

2. Modes de vibration d'un système mécanique continu : exemple de la corde vibrante

2-a. Notations. Variables dynamiques du système

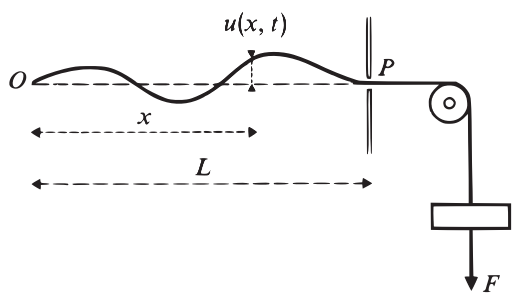


FIGURE *1 – Corde vibrante passant par deux points fixes O et P, et soumise à une force de tension F ; $u(x,t)$ désigne l'écart par rapport à la position d'équilibre du point de la corde situé à une distance x de O.*

La corde est fixée en un point O (Fig. 1). Elle passe par un trou très fin P percé dans une plaque, et un poids exerce sur elle une force de tension F. On suppose pour simplifier que la corde reste toujours dans un même plan passant par O et P. Son état est déterminé à un instant t lorsqu'on connaît, à cet instant, l'élongation $u(x,t)$ des divers points (repérés par leur abscisse x sur OP), ainsi que les vitesses correspondantes $\dfrac{\partial u(x,t)}{\partial t}$. Les contraintes imposées en O et P se traduisent par les conditions aux limites :

$$u(0,t) = u(L,t) = 0 \tag{1}$$

0 et L étant les abscisses des points O et P.

Il importe de bien voir que, dans ce problème, les variables dynamiques sont les élongations $u(x,t)$ en chaque point d'abscisse x : il y a une infinité continue de variables dynamiques. Par suite, x n'est pas une variable dynamique mais un indice continu permettant de repérer la variable dynamique à laquelle on s'intéresse (x joue le même rôle que les indices 1 et 2 du Complément H_V, ou que l'indice q du Complément J_V).

2-b. Equations classiques du mouvement

Soit μ la masse par unité de longueur de la corde. Si l'on suppose cette dernière sans raideur et si l'on se limite à de faibles élongations, un calcul classique permet d'obtenir l'équation aux dérivées partielles satisfaite par u. On trouve :

$$\left(\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) u(x,t) = 0 \tag{2}$$

où :

$$v = \sqrt{F/\mu} \tag{3}$$

est la vitesse de propagation d'un ébranlement sur la corde.

Une telle équation exprime que l'évolution de la variable u correspondant au point x dépend des variables u en des points infiniment voisins [ceux-ci interviennent par l'intermédiaire de $\partial^2 u/\partial x^2$]. Il s'ensuit que les variables $u(x,t)$ sont couplées de proche en proche les unes aux autres. On peut alors se poser la question suivante : est-il possible, comme dans les Compléments H_V et J_V, d'introduire de nouvelles variables, combinaisons linéaires des variables $u(x,t)$ associées aux divers points x, et qui seraient, elles, découplées les unes des autres ?

2-c. Introduction des variables normales

Considérons l'ensemble de fonctions de x :

$$f_k(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(k\frac{\pi x}{L}\right) \tag{4}$$

où k est un entier positif : $k = 1, 2, 3...$ Les $f_k(x)$ satisfont aux mêmes conditions aux limites que $u(x,t)$:

$$f_k(0) = f_k(L) = 0 \tag{5}$$

De plus, on vérifie aisément les relations :

$$\int_0^L f_k(x)\, f_{k'}(x)\, \mathrm{d}x = \delta_{kk'} \tag{6}$$

(relation d'orthonormalisation) et :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{k^2\pi^2}{L^2}\right) f_k(x) = 0 \tag{7}$$

On peut montrer que toute fonction qui s'annule en $x = 0$ et $x = L$ [c'est le cas de $u(x,t)$] peut être développée d'une façon et d'une seule suivant les $f_k(x)$. On peut donc écrire :

$$u(x,t) = \sum_{k=1}^{\infty} q_k(t)\, f_k(x) \tag{8}$$

$q_k(t)$ s'obtient aisément grâce à (6) :

$$q_k(t) = \int_0^L u(x,t)\, f_k(x)\, \mathrm{d}x \tag{9}$$

L'état de la corde à l'instant t est tout aussi bien défini par l'ensemble des valeurs $\left\{u(x,t), \frac{\partial}{\partial t}u(x,t)\right\}$ correspondant aux divers points x que par l'ensemble des nombres $\{q_k(t), \dot{q}_k(t)\}$. Les nouvelles variables $q_k(t)$ que nous venons d'introduire sont des combinaisons linéaires des anciennes $u(x,t)$, comme cela apparaît sur (9). La réciproque est évidemment vraie [*cf.* formule (8)].

Pour obtenir l'équation satisfaite par les $q_k(t)$, il suffit de reporter le développement (8) dans l'équation du mouvement (2). En utilisant (7), on obtient après un calcul simple :

$$\sum_{k=1}^{\infty} f_k(x) \left[\frac{1}{v^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}q_k(t) + \frac{k^2\pi^2}{L^2}q_k(t)\right] = 0 \tag{10}$$

c'est-à-dire encore, puisque les $f_k(x)$ sont linéairement indépendantes :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} + \omega_k^2\right] q_k(t) = 0 \tag{11}$$

avec :

$$\omega_k = \frac{k\pi v}{L} \tag{12}$$

On voit ainsi que les nouvelles variables $q_k(t)$, appelées encore variables normales, évoluent indépendamment les unes des autres : elles sont découplées. De plus, l'équation (11) est identique à celle d'un oscillateur harmonique à une dimension de pulsation ω_k, ce qui entraîne :

$$q_k(t) = A_k \cos(\omega_k t - \varphi_k) \tag{13}$$

Chacun des termes $q_k(t)\ f_k(x)$ qui figurent au second membre de (8) représente par suite une onde stationnaire de fréquence $\omega_k/2\pi$ et de demi-longueur d'onde L/k. Chaque variable normale q_k est donc associée à un mode propre de vibration de la corde, le mouvement le plus général de la corde étant une superposition linéaire de ces modes propres.

Remarque:

Dans le Complément J_V, nous sommes partis d'un ensemble infini discret d'oscillateurs harmoniques et nous avons introduit une infinité continue de variables normales. Nous nous trouvons ici dans la situation contraire : les $u(x,t)$ forment un ensemble continu vis-à-vis de l'indice x, alors que, du fait des conditions aux limites imposées, les variables normales $q_k(t)$ sont repérées par un indice discret k.

2-d. Hamiltonien classique

α. Energie cinétique

L'énergie cinétique de la portion de corde comprise entre x et $x + \mathrm{d}x$ est $\dfrac{1}{2}\mu\,\mathrm{d}x\left[\dfrac{\partial u(x,t)}{\partial t}\right]^2$. Il s'ensuit que l'énergie cinétique totale E_{cin} de la corde est égale à :

$$E_{\text{cin}} = \frac{\mu}{2}\int_0^L \left[\frac{\partial u(x,t)}{\partial t}\right]^2 \mathrm{d}x \tag{14}$$

E_{cin} s'exprime simplement en fonction des q_k grâce à (8) :

$$E_{\text{cin}} = \frac{\mu}{2}\sum_k\sum_{k'} \frac{\mathrm{d}q_k(t)}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}q_{k'}(t)}{\mathrm{d}t}\int_0^L f_k(x)\, f_{k'}(x)\,\mathrm{d}x \tag{15}$$

ce qui s'écrit encore, compte tenu de (6) :

$$E_{\text{cin}} = \frac{\mu}{2}\sum_k \left(\frac{\mathrm{d}q_k}{\mathrm{d}t}\right)^2 \tag{16}$$

β. Energie potentielle

Considérons la portion de corde comprise entre les abscisses x et $x + \mathrm{d}x$. Elle fait avec l'axe Ox un angle θ tel que :

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \tag{17}$$

Sa longueur est donc égale à :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\cos\theta} = \mathrm{d}x\left[1 + \operatorname{tg}^2\theta\right]^{\frac{1}{2}} \tag{18}$$

Comme les élongations sont faibles, θ est très petit et on peut écrire :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\cos\theta} = \mathrm{d}x\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u(x,t)}{\partial x}\right)^2\right] \tag{19}$$

On en déduit que l'augmentation totale de longueur de la corde par rapport à sa position d'équilibre (qui correspond à $u \equiv 0$ quel que soit x) est égale à :

$$\Delta L = \frac{1}{2}\int_0^L \left(\frac{\partial u(x,t)}{\partial x}\right)^2 \mathrm{d}x \tag{20}$$

Or ΔL représente la hauteur dont est monté le poids qui tend la corde. L'énergie potentielle E_{pot} de la corde, repérée par rapport à la valeur correspondant à sa position d'équilibre, est donc égale à :

$$E_{\text{pot}} = F\Delta L = \frac{1}{2}F\int_0^L \left(\frac{\partial u(x,t)}{\partial x}\right)^2 \mathrm{d}x \tag{21}$$

On peut encore exprimer E_{pot} en fonction des variables normales q_k. Un calcul simple permet d'obtenir, à partir de (8) et (4) :

$$E_{\text{pot}} = \frac{F}{2}\sum_k \frac{k^2\pi^2}{L^2}\, q_k^2 \tag{22}$$

γ. *Moments conjugués des q_k ; hamiltonien*

Le lagrangien $\mathcal{L}$ du système (*cf.* Appendice III) s'écrit :

$$\mathcal{L} = E_{\text{cin}} - E_{\text{pot}} = \frac{\mu}{2} \sum_k \left[\dot{q}_k^2 - \omega_k^2 q_k^2 \right] \tag{23}$$

On en déduit l'expression du moment conjugué p_k de q_k :

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} = \mu \dot{q}_k \tag{24}$$

de sorte que l'on obtient finalement pour l'hamiltonien $\mathcal{H}(q_k, p_k)$ du système l'expression :

$$\mathcal{H} = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} = \sum_k \left[\frac{p_k^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega_k^2 \; q_k^2 \right] \tag{25}$$

c'est-à-dire encore :

$$\mathcal{H} = \sum_k h_k \tag{26}$$

avec :

$$h_k = \frac{p_k^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega_k^2 q_k^2 \tag{27}$$

Comme p_k et q_k sont des variables conjuguées, on reconnaît en h_k l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension de pulsation ω_k. L'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système est donc une somme d'hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques indépendants à une dimension (ils sont indépendants car les variables normales sont découplées les unes des autres).

Il est commode d'introduire, comme dans les Compléments B_V et C_V, des variables sans dimension :

$$\hat{q}_k = \beta_k q_k \tag{28a}$$

$$\hat{p}_k = \frac{1}{\beta_k \hbar} \; p_k \tag{28b}$$

où :

$$\beta_k = \sqrt{\frac{\mu \omega_k}{\hbar}} \tag{29}$$

est une constante dimensionnelle. L'opérateur $\mathcal{H}$ s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \sum_k \frac{1}{2} \hbar \omega_k \left[\hat{q}_k^2 + \hat{p}_k^2 \right] \tag{30}$$

2-e. Quantification

α. Remarque préliminaire

Les calculs développés dans ce paragraphe ne sont bien sûr pas destinés à mettre en évidence des effets typiquement quantiques dans le mouvement d'une corde vibrante macroscopique. Les fréquences de vibration $\omega_k/2\pi$ susceptibles d'être excitées sur une telle corde sont tellement faibles (au maximum de l'ordre du kilohertz) et les énergies élémentaires $\hbar\omega_k$ tellement petites devant l'énergie macroscopique de la corde qu'une description classique est très largement suffisante. On pourrait croire que ω_k peut être aussi grand que l'on veut puisque k n'est pas borné supérieurement dans la formule (12). En fait, pour des longueurs d'onde $2L/k$ suffisamment faibles, on ne peut plus négliger la raideur de la corde et l'équation (2) n'est plus valable. De plus, comme nous l'avons déjà indiqué dans l'introduction, la corde n'est pas réellement un système continu et il n'y aurait aucun sens à envisager des longueurs d'onde inférieures à la distance interatomique.

Les calculs que nous allons présenter ici doivent être considérés comme une première approche simple des problèmes posés par la description quantique du rayonnement qui est, lui, un système réellement continu (aucune limite inférieure naturelle n'existe pour la longueur d'onde), et qui satisfait à une équation analogue à (2) quelle que soit la valeur des fréquences et longueurs d'onde entrant en jeu [1].

β. Etats propres et valeurs propres de l'hamiltonien quantique H

On quantifie chaque oscillateur en associant à $\hat{q}_k$ et $\hat{p}_k$ [voir formules (28)] des observables $\hat{Q}_k$ et $\hat{P}_k$ telles que :

$$\left[\hat{Q}_k, \hat{P}_k\right] = i \tag{31}$$

Comme les variables normales sont découplées, on suppose de plus que les opérateurs relatifs à deux oscillateurs différents commutent. On a donc de façon générale :

$$\left[\hat{Q}_k, \hat{P}_{k'}\right] = i\delta_{kk'} \tag{32}$$

Soit :

$$H_k = \frac{1}{2}\hbar\omega_k\left(\hat{Q}_k^2 + \hat{P}_k^2\right) \tag{33}$$

l'hamiltonien quantique de l'oscillateur k. D'après les résultats du Chapitre V, on connaît ses états propres et valeurs propres :

$$H_k|n_k\rangle = \left(n_k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_k|n_k\rangle \tag{34}$$

où n_k est un entier non négatif (pour simplifier les notations, nous écrirons $|n_k\rangle$ au lieu de $|\varphi_{nk}\rangle$).

1. Si l'on s'intéressait réellement à une "corde vibrante" microscopique (par exemple une macromolécule linéaire), il serait plus réaliste de prendre, comme dans le Complément J_V, une chaîne d'atomes et d'étudier leurs déplacements non seulement longitudinaux, mais également transversaux (phonons transversaux).

Comme les H_k commutent entre eux, on peut prendre les états propres de H sous la forme de produits tensoriels des $|n_k\rangle$:

$$|n_1\rangle|n_2\rangle...|n_k\rangle... = |n_1, n_2, ..., n_k, ...\rangle \tag{35}$$

L'état fondamental, appelé encore "vide", correspond à tous les n_k nuls :

$$|0, 0, ... 0 ...\rangle = |0\rangle \tag{36}$$

Lorsqu'on la repère par rapport à l'énergie de l'état $|0\rangle$, l'énergie de l'état (35) est égale à :

$$E_{n_1\, n_2\, ...\, n_k\, ...} = \sum_k n_k\, \hbar\omega_k \tag{37}$$

On peut considérer qu'un état tel que (35) représente un ensemble de n_1 quanta d'énergie $\hbar\omega_1$, ..., n_k quanta d'énergie $\hbar\omega_k$, ... Ces quanta de vibration sont analogues aux phonons étudiés dans le Complément J_V.

On peut enfin, à partir de $\hat{P}_k$ et $\hat{Q}_k$, introduire, comme dans le § B du Chapitre V, des opérateurs de création et d'annihilation d'un quantum d'énergie $\hbar\omega_k$:

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q}_k + i\hat{P}_k\right) \tag{38}$$

$a_k^\dagger$ étant l'adjoint de a_k. On a alors :

$$\left[a_k, a_{k'}^\dagger\right] = \delta_{kk'} \tag{39}$$

et :

$$\begin{cases} a_k|n_1,\, n_2,\, ...,\, n_k,\, ...\rangle = \sqrt{n_k}\; |n_1,\, n_2,\, ...,\, n_k - 1,\, ...\rangle \\ \\ a_k^\dagger|n_1,\, n_2,\, ...,\, n_k,\, ...\rangle = \sqrt{n_k + 1}\; |n_1,\, n_2,\, ...,\, n_k + 1,\, ...\rangle \end{cases} \tag{40}$$

Tous les états (35) peuvent s'exprimer à partir du vide $|0\rangle$:

$$|n_1,\, n_2,\, ...,\, n_k,\, ...\rangle = \frac{(a_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}}\, \frac{(a_2^\dagger)^{n_2}}{\sqrt{n_2!}}\; ...\; \frac{(a_k^\dagger)^{n_k}}{\sqrt{n_k!}} ...|0\rangle \tag{41}$$

γ. *Etat quantique du système*

L'état quantique le plus général du système est une superposition linéaire des états $|n_1,\, n_2,\, ...,\, n_k,\, ...\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n_1, n_2,\, ...,\, n_k, ...} c_{n_1, n_2,\, ...,\, n_k ...}(t)\; |n_1,\, n_2,\, ...,\, n_k\, ...\rangle \tag{42}$$

L'équation d'évolution de $|\psi(t)\rangle$ est l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \tag{43}$$

En utilisant (37) et (43), on obtient aisément :

$$c_{n_1, n_2,\, ...,\, n_k ...}(t) = c_{n_1, n_2,\, ...,\, n_k, ...}(0)\; \mathrm{e}^{-i\sum_k n_k \omega_k t} \tag{44}$$

δ. Observables associées aux variables dynamiques $u(x,t)$

Lors de la quantification, $u(x,t)$ devient une observable $U(x)$ ne dépendant pas[2] de t, et que l'on obtient en remplaçant dans (8) $q_k(t)$ par l'observable Q_k :

$$\begin{aligned} U(x) &= \sum_k f_k(x)\ Q_k \\ &= \sum_k \frac{1}{\beta_k\sqrt{2}}\ f_k(x)\left[a_k + a_k^\dagger\right] \end{aligned} \tag{45}$$

On voit ainsi que l'on peut définir une observable élongation $U(x)$ pour chaque valeur de x, et qu'elle dépend linéairement des opérateurs de création et d'annihilation $a_k^\dagger$ et a_k.

Il est intéressant de comparer la valeur moyenne de $U(x)$, $\langle\psi(t)|U(x)|\psi(t)\rangle$, avec la grandeur classique $u(x,t)$. Comme d'après (40) a_k et $a_k^\dagger$ ne peuvent relier que des états dont la différence d'énergie est $\mp\hbar\omega_k$, on déduit de (45) que les seules fréquences de Bohr susceptibles d'apparaître dans l'évolution de $\langle U(x)\rangle(t)$ sont les fréquences $\omega_1/2\pi$, $\omega_2/2\pi$, ..., $\omega_k/2\pi$, ... respectivement associées aux fonctions spatiales $f_1(x)$, $f_2(x)$, ... $f_k(x)$ ... On retrouve ainsi pour $\langle U(x)\rangle(t)$ une superposition linéaire des ondes stationnaires susceptibles d'exister sur la corde. Cette analogie peut d'ailleurs être poussée plus loin. En effet, calculons la dérivée $\dfrac{\partial^2}{\partial t^2}\langle U(x)\rangle(t)$; en utilisant le fait que [*cf.* Complément G_V, équation (17)] :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle a_k\rangle = -i\omega_k\langle a_k\rangle \tag{46}$$

et les relations (7) et (12), on trouve aisément que la valeur moyenne de $U(x)$ donnée par (45) vérifie l'équation différentielle :

$$\left(\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\langle U(x)\rangle(t) = 0 \tag{47}$$

qui est identique à (2).

Remarquons enfin que, Q_k ne commutant pas avec H_k, $U(x)$ ne commute pas avec H. L'élongation et l'énergie totale sont donc en mécanique quantique des grandeurs physiques incompatibles.

3. Modes de vibration du rayonnement : les photons

3-a. Notations. Equations du mouvement

L'état classique du champ électromagnétique à un instant t donné est déterminé lorsqu'on connaît à cet instant la valeur des composantes des champs électrique $\mathbf{E}$ et magnétique $\mathbf{B}$ en chaque point $\mathbf{r}$ de l'espace. Comme au § 2 ci-dessus, on a donc une infinité continue de variables dynamiques : les six composantes E_x, E_y, E_z et B_x, B_y, B_z en chaque point $\mathbf{r}$.

2. Rappelons qu'en mécanique quantique, la dépendance temporelle est généralement contenue dans le vecteur d'état et non dans les observables (*cf.* discussion du § D-1-d du Chapitre III).

Afin de mettre l'accent sur l'idée importante de variables normales (ou encore modes propres) d'un champ, nous allons introduire une simplification qui consiste à oublier le caractère vectoriel des champs **E** et **B** : nous allons raisonner sur un champ scalaire $\mathcal{S}(\mathbf{r}, t)$, obéissant (comme chacune des composantes de **E** et **B**) à l'équation :

$$\left(\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta\right)\mathcal{S}(\mathbf{r}, t) = 0 \tag{48}$$

où c est la vitesse de la lumière.

Nous supposerons le champ enfermé dans une cavité parallélépipédique, dont les parois internes sont parfaitement conductrices, et dont les arêtes, parallèles à Ox, Oy, Oz, ont respectivement pour longueur L_1, L_2, L_3. Comme conditions aux limites, nous imposons à $\mathcal{S}(\mathbf{r}, t)$ d'être nul sur les parois de la cavité (dans le problème réel, ce sont par exemple les composantes tangentielles du champ électrique **E** qui doivent s'annuler sur ces parois). On peut donc écrire :

$$\begin{aligned}\mathcal{S}(x = 0, y, z, t) = \mathcal{S}(x = L_1, y, z, t) = \mathcal{S}(x, y = 0, z, t) = ...\\ = \mathcal{S}(x, y, z = L_3, t) = 0\end{aligned} \tag{49}$$

3-b. Introduction des variables normales

Considérons l'ensemble de fonctions de x, y, z :

$$f_{klm}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}}\sin\left(\frac{k\pi x}{L_1}\right)\sin\left(\frac{l\pi y}{L_2}\right)\sin\left(\frac{m\pi z}{L_3}\right) \tag{50}$$

où k, l, m sont des entiers positifs $(k, l, m = 1, 2, 3, ...)$. Les $f_{klm}(x, y, z)$ s'annulent sur les parois de la cavité et satisfont donc aux mêmes conditions aux limites que $\mathcal{S}(x, y, z, t)$:

$$f_{klm}(x = 0, y, z) = f_{klm}(x = L_1, y, z) = ... = f_{klm}(x, y, z = L_3) = 0 \tag{51}$$

De plus on vérifie aisément les relations :

$$\int_0^{L_1} \mathrm{d}x \int_0^{L_2} \mathrm{d}y \int_0^{L_3} \mathrm{d}z \; f_{klm}(x, y, z)\, f_{k'l'm'}(x, y, z) = \delta_{kk'}\; \delta_{ll'}\; \delta_{mm'} \tag{52}$$

et :

$$\left[\Delta + \left(\frac{k^2}{L_1^2} + \frac{l^2}{L_2^2} + \frac{m^2}{L_3^2}\right)\pi^2\right] f_{klm}(x, y, z) = 0 \tag{53}$$

Toute fonction s'annulant sur les parois de la cavité, en particulier $\mathcal{S}(\mathbf{r}, t)$, peut se développer d'une façon et d'une seule sur les $f_{klm}(x, y, z)$. On a donc :

$$\mathcal{S}(x, y, z, t) = \sum_{k,l,m} q_{klm}(t)\, f_{klm}(x, y, z) \tag{54}$$

La formule (54) s'inverse aisément grâce à (52) :

$$q_{klm}(t) = \int_0^{L_1} \mathrm{d}x \int_0^{L_2} \mathrm{d}y \int_0^{L_3} \mathrm{d}z \; f_{klm}(x, y, z)\; \mathcal{S}(x, y, z, t) \tag{55}$$

On voit ainsi que le champ à l'instant t est tout aussi bien défini par l'ensemble de variables $q_{klm}(t)$ que par l'ensemble de variables $\mathcal{S}(x, y, z, t)$. Les formules (54) et (55) permettent de passer d'un ensemble à l'autre.

En portant (54) dans (48) et en utilisant (53), on obtient après un calcul simple :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} + \omega_{klm}^2\right] q_{klm}(t) = 0 \tag{56}$$

où :

$$\omega_{klm}^2 = c^2\pi^2 \left[\frac{k^2}{L_1^2} + \frac{l^2}{L_2^2} + \frac{m^2}{L_3^2}\right] \tag{57}$$

Les variables normales $q_{klm}(t)$ sont donc découplées les unes des autres. D'après (56), $q_{klm}(t)$ varie comme $A\cos(\omega_{klm}t - \varphi)$. Chacun des termes $q_{klm}(t)\, f_{klm}(x, y, z)$ de la somme (54) représente donc une onde stationnaire (ou encore un mode propre de vibration du champ dans la cavité) caractérisée par sa fréquence $\omega_{klm}/2\pi$ et sa dépendance spatiale dans les trois directions Ox, Oy, Oz (demi-longueurs d'onde L_1/k, L_2/l et L_3/m respectivement).

Nous avons pu ainsi généraliser sans difficulté les résultats du § 2-c précédent. Notons toutefois que, lorsqu'on tient compte du caractère vectoriel du champ électromagnétique, la structure des modes est plus complexe. L'idée générale est cependant la même, et l'on aboutit à des conclusions semblables.

3-c. Hamiltonien classique

En nous basant sur l'analogie étroite qui existe entre les résultats des §§ 2-c et 3-b précédents, nous admettrons sans démonstration que l'on peut associer au champ $\mathcal{S}(\mathbf{r}, t)$ un lagrangien $\mathcal{L}$, d'où l'on peut déduire l'équation du mouvement (48), les moments conjugués $p_{klm}(t)$ des variables normales, et enfin l'expression de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système. Le seul point qui nous importe ici est que cet hamiltonien est analogue à (30) :

$$\mathcal{H} = \sum_{k,l,m} \frac{1}{2}\hbar\omega_{klm} \left[(\hat{q}_{klm})^2 + (\hat{p}_{klm})^2\right] \tag{58}$$

où $\hat{q}_{klm}$ et $\hat{p}_{klm}$ sont des variables sans dimension proportionnelles à q_{klm} et p_{klm} :

$$\hat{q}_{klm} = \beta_{klm} q_{klm} \qquad \hat{p}_{klm} = \frac{1}{\hbar\beta_{klm}} p_{klm} \tag{59}$$

β_{klm} une constante dimensionnelle analogue à celle que nous avons introduite en (29).

Remarques:

(*i*) L'équation d'évolution de chaque variable normale q_{klm} [que nous avons établie en (56)] est analogue à celle d'un oscillateur harmonique à une dimension de pulsation ω_{klm}. On comprend donc que l'on obtienne pour $\mathcal{H}$ une somme d'hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques indépendants à une dimension. On peut

d'ailleurs retrouver (56) à partir de (58). Les équations de Hamilton-Jacobi (*cf.* Appendice III) s'écrivent en effet, compte tenu de (59) :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}\hat{q}_{klm}}{\mathrm{d}t} = \dfrac{1}{\hbar}\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \hat{p}_{klm}} \\ \dfrac{\mathrm{d}\hat{p}_{klm}}{\mathrm{d}t} = -\dfrac{1}{\hbar}\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \hat{q}_{klm}} \end{cases} \tag{60}$$

c'est-à-dire, avec la forme (58) de $\mathcal{H}$:

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}\hat{q}_{klm}}{\mathrm{d}t} = \omega_{klm}\hat{p}_{klm} & \text{(61a)} \\ \dfrac{\mathrm{d}\hat{p}_{klm}}{\mathrm{d}t} = -\omega_{klm}\hat{q}_{klm} & \text{(61b)} \end{cases}$$

En éliminant $\hat{p}_{klm}$ entre ces deux équations, on retrouve bien (56).

(*ii*) Pour le véritable champ électromagnétique, constitué des deux champs **E** et **B**, on peut également établir directement l'expression (58) de $\mathcal{H}$ sans qu'il soit nécessaire de passer par le lagrangien. On écrit simplement que l'énergie totale $\mathcal{H}$ du champ est la somme des énergies électrique et magnétique contenues dans la cavité :

$$\mathcal{H} = \frac{\varepsilon_0}{2}\int_0^{L_1}\mathrm{d}x\int_0^{L_2}\mathrm{d}y\int_0^{L_3}\mathrm{d}z\left[\mathbf{E}^2 + c^2\mathbf{B}^2\right] \tag{62}$$

et l'on utilise pour **E** et **B** des développements analogues à (54). On trouve ainsi que les termes en $\hat{p}^2_{klm}$ et $\hat{q}^2_{klm}$ de (58) correspondent respectivement à l'énergie électrique et magnétique.

3-d. Quantification

On peut maintenant, à partir de l'équation (58), effectuer les mêmes développements que dans le § 2-e.

α. *Etats propres et valeurs propres de H*

On associe à $\hat{q}_{klm}$ et $\hat{p}_{klm}$ deux observables $\hat{Q}_{klm}$ et $\hat{P}_{klm}$ dont le commutateur est égal à i. Comme les observables relatives à deux modes différents commutent, on a de façon générale :

$$\left[\hat{Q}_{klm}\ ,\ \hat{P}_{k'l'm'}\right] = i\ \delta_{kk'}\ \delta_{ll'}\ \delta_{mm'} \tag{63}$$

Soit H_{klm} l'hamiltonien associé au mode (klm) :

$$H_{klm} = \frac{\hbar\omega_{klm}}{2}\left[\left(\hat{Q}_{klm}\right)^2 + \left(\hat{P}_{klm}\right)^2\right] \tag{64}$$

On connaît ses états propres et valeurs propres :

$$H_{klm}|n_{klm}\rangle = \left(n_{klm} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{klm}|n_{klm}\rangle \tag{65}$$

où n_{klm} est un entier non négatif.

Comme les H_{klm} commutent entre eux, on peut prendre les états propres de $H = \sum_{klm} H_{klm}$ sous la forme de produits tensoriels des $|n_{klm}\rangle$:

$$|n_{111},\ n_{211},\ n_{121},\ n_{112},\ ...,\ n_{klm},\ ...\rangle \tag{66}$$

L'état fondamental, appelé “vide”, correspond à tous les n_{klm} nuls :

$$|0,\ 0,\ 0,\ 0,\ ...,\ 0,\ ...\rangle = |0\rangle \tag{67}$$

Lorsqu'on la repère par rapport à celle du vide, l'énergie de l'état (66) est égale à :

$$E_{n_{111}\dots n_{klm}\dots} = \sum_{klm} n_{klm}\, \hbar\omega_{klm} \tag{68}$$

On peut considérer qu'un état tel que (66) représente un ensemble de n_{111} quanta d'énergie $\hbar\omega_{111}$, ..., n_{klm} quanta d'énergie $\hbar\omega_{klm}$, ... Ces quanta ne sont autres que les photons. Nous voyons ainsi qu'à chaque mode propre de la cavité est associé un certain type de photon.

On peut, comme en (38), introduire des opérateurs d'annihilation ou de création d'un photon du type (klm) :

$$\begin{cases} a_{klm} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q}_{klm} + i\hat{P}_{klm}\right) \\[2ex] a^{\dagger}_{klm} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q}_{klm} - i\hat{P}_{klm}\right) \end{cases} \tag{69}$$

et établir des formules identiques à (39), (40) et (41) :

$$\left[a_{klm}\ ,\ a^{\dagger}_{k'l'm'}\right] = \delta_{kk'}\ \delta_{ll'}\ \delta_{mm'} \tag{70}$$

$$\begin{cases} a_{klm}|n_{111},\ ...,\ n_{klm},\ ...\rangle = \sqrt{n_{klm}}\ |n_{111},\ ...,\ n_{klm} - 1, ...\rangle \\[2ex] a^{\dagger}_{klm}|n_{111},\ ...,\ n_{klm},\ ...\rangle = \sqrt{n_{klm} + 1}\ |n_{111},\ ...,\ n_{klm} + 1, ...\rangle \end{cases} \tag{71}$$

$$|n_{111},\ ...,\ n_{klm},\ ...\rangle = \frac{\left(a^{\dagger}_{111}\right)^{n_{111}}}{\sqrt{n_{111}!}}\ ...\ \frac{\left(a^{\dagger}_{klm}\right)^{n_{klm}}}{\sqrt{n_{klm}!}}\ ...|0\rangle \tag{72}$$

β. *Etat quantique du champ*

L'état le plus général du champ est une superposition linéaire des états (66) :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n_{111},\, ...,\, n_{klm},\, ...} c_{n_{111},\, ...,\, n_{klm},\, ...}(t)\ |n_{111},\ ...,\ n_{klm},\ ...\rangle \tag{73}$$

L'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \tag{74}$$

permet d'obtenir les coefficients $c_{n_{111},\, ...,\, n_{klm},\, ...}(t)$ sous la forme :

$$c_{n_{111},\, ...,\, n_{klm},\, ...}(t) = c_{n_{111},\, ...,\, n_{klm},\, ...}(0)\ \mathrm{e}^{-i\sum\limits_{klm} n_{klm}\,\omega_{klm} t} \tag{75}$$

γ. *Opérateur champ*

Lors de la quantification, le champ $\mathcal{S}(\mathbf{r}, t)$ devient une observable $S(\mathbf{r})$ ne dépendant plus de t, et obtenue en remplaçant dans (54) $q_{klm}(t)$ par Q_{klm} :

$$S(\mathbf{r}) = \sum_{klm} \frac{1}{\beta_{klm}} f_{klm}(\mathbf{r})\, \hat{Q}_{klm} \tag{76}$$

On peut également, grâce à (69), exprimer $S(\mathbf{r})$ en fonction des opérateurs de création et d'annihilation :

$$S(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{klm} \frac{1}{\beta_{klm}} f_{klm}(\mathbf{r}) \left[a_{klm}\ ,\ a^{\dagger}_{klm}\right] \tag{77}$$

Le même raisonnement qu'au § 2-e-δ permet de montrer, à partir des formules (71) et (75), que les seules fréquences de Bohr susceptibles d'apparaître dans l'évolution au cours du temps de la valeur moyenne du champ :

$$\langle S(\mathbf{r})\rangle(t) = \langle \psi(t)|S(\mathbf{r})|\psi(t)\rangle$$

sont les fréquences $\omega_{111}/2\pi$, $\omega_{211}/2\pi$, ..., $\omega_{klm}/2\pi$, ... respectivement associées aux fonctions spatiales $f_{111}(\mathbf{r})$, $f_{211}(\mathbf{r})$, ... $f_{klm}(\mathbf{r})$... On retrouve ainsi pour $\langle S(\mathbf{r})\rangle(t)$ une superposition linéaire des ondes stationnaires classiques susceptibles d'exister dans la cavité. Un calcul identique à celui du § 2-e-δ permettrait de montrer que $\langle S(\mathbf{r})\rangle$ vérifie l'équation (48).

Enfin, on constate que $S(\mathbf{r})$ et H ne commutent pas. Il est donc impossible en théorie quantique de connaître à la fois avec certitude le nombre de photons et la valeur du champ électromagnétique en un point de l'espace.

Remarque:

On peut construire pour le champ électromagnétique des états cohérents analogues à ceux que nous avons introduits dans le Complément G_V, et qui réalisent le meilleur compromis possible entre les grandeurs incompatibles champ et énergie.

δ. *Fluctuations du vide*

Nous avons vu dans le § D-1 du Chapitre V que, dans l'état fondamental d'un oscillateur harmonique, $\langle X\rangle$ est nul alors que $\langle X^2\rangle$ ne l'est pas, et nous avons discuté la signification physique de cet effet typiquement quantique.

Dans le problème que nous étudions ici, $S(\mathbf{r})$ présente beaucoup d'analogies avec l'opérateur X du Chapitre V : on voit en effet sur (77) que $S(\mathbf{r})$ est une combinaison *linéaire* de produits d'opérateurs de création et d'annihilation. Considérons la valeur moyenne de $S(\mathbf{r})$ dans l'état fondamental $|0\rangle$ du champ, c'est-à-dire le "vide" de photons. Comme les éléments diagonaux des a et $a^{\dagger}$ sont nuls d'après (71), on en déduit que :

$$\langle 0|S(\mathbf{r})|0\rangle = 0 \tag{78}$$

Par contre, l'élément de matrice correspondant de $[S(\mathbf{r})]^2$ n'est pas nul. En effet, d'après

(71) :

$$\begin{cases} a_{klm}|0\rangle = 0 \\ \langle 0|a^\dagger_{k'l'm'}\rangle = 0 \\ \langle 0|a_{k'l'm'}a^\dagger_{klm}|0\rangle = \delta_{kk'}\ \delta_{ll'}\ \delta_{mm'} \end{cases} \tag{79}$$

de sorte qu'un calcul simple permet d'établir à partir de (77) :

$$\langle 0[S(\mathbf{r})]^2|0\rangle = \frac{1}{2}\sum_{klm}\frac{1}{\beta^2_{klm}}\left[f_{klm}(\mathbf{r})\right]^2 \tag{80}$$

On en déduit que dans le vide, c'est-à-dire en l'absence de tout photon, le champ électromagnétique $S(\mathbf{r})$ en un point de l'espace a une valeur moyenne nulle mais un *écart quadratique moyen non nul.* Ceci signifie par exemple que si l'on effectue *une* mesure de $S(\mathbf{r})$ on pourra trouver un résultat non nul (variant bien sûr d'une mesure à l'autre), même si aucun photon n'est présent dans l'espace. Cet effet n'a aucun équivalent en théorie classique où, lorsque l'énergie est nulle, le champ est rigoureusement nul. On exprime souvent le résultat précédent en disant que le "vide" de photons est le siège de fluctuations de champ, caractérisées par (78) et (80) et appelées *fluctuations du vide.*

L'existence de ces fluctuations a des conséquences physiques intéressantes en ce qui concerne l'interaction d'un système atomique avec le champ électromagnétique. Considérons par exemple un atome dans un état $|E\rangle$ d'énergie E, irradié par une onde électromagnétique *traitée classiquement.* Nous verrons dans le Complément A_{XIII}, en utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps (*cf.* Chap. XIII) que, sous l'effet d'une telle excitation, l'atome peut passer à un état d'énergie supérieure *(absorption)* ou inférieure (*émission induite).* Par contre, dans le cadre de ce traitement semi-classique, si aucun champ n'est présent dans l'espace, l'atome devrait rester indéfiniment dans l'état $|E\rangle$. En fait, nous venons d'établir que, même en l'absence de tout photon incident, l'atome "voit" les "fluctuations du vide" liées au caractère quantique du champ électromagnétique. Sous l'effet de ces fluctuations, il peut émettre un photon et retomber dans un état d'énergie inférieure (l'énergie du système global étant conservée lors de ce processus) : c'est le phénomène *d'émission spontanée* que l'on peut ainsi considérer en quelque sorte comme une "émission induite par les fluctuations du vide" (il ne peut y avoir d'absorption spontanée qui ferait passer l'atome dans un état d'énergie supérieure, car aucune énergie électromagnétique ne peut être extraite du champ, qui est dans son état fondamental).

On peut montrer également qu'un autre effet des "fluctuations du vide" est de faire subir aux électrons des atomes un mouvement erratique qui modifie légèrement les énergies des niveaux. L'observation de cet effet sur le spectre de l'atome d'hydrogène ("Lamb shift", ou déplacement de Lamb) a constitué le point de départ du développement de l'électrodynamique quantique moderne.

Remarque:

Nous avons toujours, dans ce qui précède, repéré les énergies des états du champ par rapport à celle du vide. En fait, la théorie de l'oscillateur harmonique nous donne la valeur absolue de l'énergie du vide :

$$E_0 = \sum_{klm}\frac{1}{2}\hbar\omega_{klm} \tag{81}$$

II y a évidemment un lien étroit entre E_0 et l'énergie électrique et magnétique associée aux "fluctuations du vide". L'une des difficultés de l'électrodynamique quantique dont nous venons de donner un bref aperçu, est que la somme (81) est en fait infinie, de même d'ailleurs que (80) ! Il est toutefois possible de surmonter cette difficulté : par le procédé dit de "renormalisation", on arrive à s'affranchir des quantités infinies et à calculer les effets physiques effectivement observables, tels que le "Lamb shift", avec une précision remarquable. Il n'est évidemment pas question d'aborder ici ces vastes problèmes.

Références et conseils de lecture :

Modes de vibration d'une corde continue en mécanique classique : Berkeley 3(1.1), §§ 2.1, 2.2 et 2.3.

Quantification du champ électromagnétique : Mandl (2.9) ; Schiff (1.18), Chap. 14 ; Messiah (1.17), Chap. XXI ; Bjorken et Drell (2.10), Chap. 11 ; Power (2.11) ; Heitler (2.13).

"Lamb-shift" : Lamb et Retherford (3.11) ; Frisch (3.13) ; Kuhn (11.1), Chap. III, § A-5-e ; Sériés (11.7), Chap. VIII, IX et X.

Complément L_V

Oscillateur harmonique à une dimension en équilibre thermodynamique à la température T

Ce complément est consacré à l'étude des propriétés physiques d'un oscillateur harmonique à une dimension en équilibre thermodynamique avec un thermostat à la température T. On sait (*cf.* Complément E_{III}) qu'un tel oscillateur ne se trouve pas dans un état pur (il est impossible de décrire son état par un ket $|\psi\rangle$). L'information partielle que l'on possède sur lui et les résultats de la mécanique statistique permettent de le caractériser par un mélange statistique des états stationnaires $|\varphi_n\rangle$ avec des poids respectivement proportionnels à e^{-E_n/k_BT} (k_B : constante de Boltzmann ; E_n : énergie de l'état $|\varphi_n\rangle$). Nous avons vu dans le Complément E_{III} (§ 5-a) que l'opérateur densité correspondant s'écrit alors :

$$\rho = Z^{-1}\, e^{-H/k_BT} \tag{1}$$

où H est l'opérateur hamiltonien, et :

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-H/k_BT} \tag{2}$$

un facteur de normalisation assurant que :

$$\mathrm{Tr}\,\rho = 1 \tag{3}$$

(Z est appelé “fonction de partition”, *cf.* Appendice VI).

Nous allons calculer la valeur moyenne $\langle H \rangle$ de l'énergie de l'oscillateur, interpréter physiquement le résultat obtenu, et montrer qu'il intervient dans de nombreux problèmes de physique (rayonnement du corps noir, chaleur spécifique des solides...). Enfin, nous établirons et discuterons l'expression de la densité de probabilité relative à l'observable X (position de la particule).

1. Energie moyenne

1-a. Fonction de partition

Les énergies E_n des états $|\varphi_n\rangle$ sont, d'après les résultats du § B du Chapitre V, égales à $(n + 1/2)\hbar\omega$. Comme les niveaux d'énergie ne sont pas dégénérés, on a d'après (2) :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} \langle\varphi_n|\mathrm{e}^{-H/k_BT}|\varphi_n\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-(n+1/2)\hbar\omega/k_BT} \\ &= \mathrm{e}^{-\hbar\omega/2k_BT}\left[1 + \mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_BT} + \mathrm{e}^{-2\hbar\omega/k_BT} + ...\right] \end{aligned} \tag{4}$$

On reconnaît dans le crochet de (4) une progression géométrique de raison $\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_BT}$. Donc :

$$Z = \frac{\mathrm{e}^{-\hbar\omega/2k_BT}}{1 - \mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_BT}} \tag{5}$$

1-b. Calcul de $\langle H\rangle$

D'après la formule (31) du Complément E_{III} et l'expression (1) de ρ :

$$\langle H\rangle = \mathrm{Tr}(H\rho) = Z^{-1}\,\mathrm{Tr}(H\,\mathrm{e}^{-H/k_BT}) \tag{6}$$

En explicitant la trace dans la base $\{|\varphi_n\rangle\}$, il vient :

$$\langle H\rangle = Z^{-1}\sum_{n=0}^{\infty}(n+1/2)\hbar\omega\,\mathrm{e}^{-(n+1/2)\hbar\omega/k_BT} \tag{7}$$

Pour calculer cette valeur moyenne, dérivons par rapport à T les deux membres de (4) :

$$\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{k_BT^2}\sum_{n=0}^{\infty}(n+1/2)\hbar\omega\ \mathrm{e}^{-(n+1/2)\hbar\omega/k_BT} \tag{8}$$

On voit que :

$$\langle H\rangle = k_BT^2\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}T} \tag{9}$$

Un calcul simple donne alors à partir de (5) :

$$\boxed{\langle H\rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT} - 1}} \tag{10}$$

Remarques:

(i) Oscillateur isotrope à trois dimensions

En utilisant les résultats et notations du Complément E_V, on peut écrire :

$$\langle H \rangle = \langle H_x \rangle + \langle H_y \rangle + \langle H_z \rangle \tag{11}$$

où $\langle H_x \rangle$ est donné par :

$$\begin{aligned}\langle H_x \rangle &= Z^{-1}\, \text{Tr}(H_x\, \text{e}^{-H/k_BT}) \\ &= \frac{\sum\limits_{n_x=0}^{\infty}\sum\limits_{n_y=0}^{\infty}\sum\limits_{n_z=0}^{\infty}(n_x+1/2)\hbar\omega\ \text{e}^{-\left[(n_x+1/2)+(n_y+1/2)+(n_z+1/2)\right]\hbar\omega/k_BT}}{\sum\limits_{n_x=0}^{\infty}\sum\limits_{n_y=0}^{\infty}\sum\limits_{n_z=0}^{\infty}\text{e}^{-\left[(n_x+1/2)+(n_y+1/2)+(n_z+1/2)\right]\hbar\omega/k_BT}}\end{aligned} \tag{12}$$

Les sommations sur n_y et n_z se factorisent ; elles sont identiques au numérateur et au dénominateur, de sorte que :

$$\langle H_x \rangle = \frac{\sum\limits_{n_x=0}^{\infty}(n_x+1/2)\hbar\omega\, \text{e}^{-(n_x+1/2)\hbar\omega/k_BT}}{\sum\limits_{n_x=0}^{\infty}\text{e}^{-(n_x+1/2)\hbar\omega/k_BT}} \tag{13}$$

Mis à part le remplacement de n par n_x, on aboutit à une expression identique à celle qui a été calculée au paragraphe précédent ; $\langle H_x \rangle$ est donc égal à la valeur donnée en (10). On montrerait aisément qu'il en est de même pour $\langle H_y \rangle$ et $\langle H_z \rangle$. Nous avons donc établi le résultat suivant : à l'équilibre thermodynamique, l'énergie moyenne d'un oscillateur isotrope à trois dimensions est égale au triple de celle d'un oscillateur à une dimension de même pulsation.

(ii) Oscillateur classique

L'énergie $\mathcal{H}(x,p)$ d'un oscillateur classique à une dimension est égale à :

$$\mathcal{H}(x,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{14}$$

Dans l'expression (14), x et p peuvent prendre n'importe quelle valeur comprise entre $-\infty$ et $+\infty$. La mécanique statistique classique indique que l'énergie moyenne de cet oscillateur classique est donnée par :

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathcal{H}(x,p)\ \text{e}^{-\mathcal{H}(x,p)/k_BT}\ \text{d}x\,\text{d}p}{\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\text{e}^{-\mathcal{H}(x,p)/k_BT}\ \text{d}x\,\text{d}p} \tag{15}$$

Portons (14) dans (15). Il vient après un calcul simple :

$$\langle \mathcal{H} \rangle = k_BT \tag{16}$$

Un raisonnement analogue à celui de la remarque (i) précédente montre qu'il faut multiplier le résultat (16) par 3 lorsqu'on passe de une à trois dimensions.

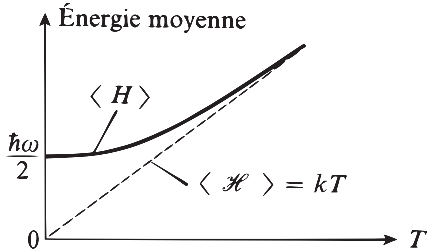


FIGURE 1 – *Variations en fonction de la température de l'énergie moyenne d'un oscillateur quantique (courbe en trait plein), comparée à celle d'un oscillateur classique (droite en traits tiretés).*

2. Discussion physique

2-a. Comparaison entre oscillateur classique et oscillateur quantique

Sur la Figure 1, nous avons représenté en traits pleins la courbe donnant en fonction de T l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ de l'oscillateur quantique à une dimension, et en pointillés celle qui correspond à l'énergie moyenne $\langle \mathcal{H} \rangle$ de l'oscillateur classique.

Pour $T = 0$, $\langle H \rangle = \hbar\omega/2$. Ce résultat correspond au fait qu'au zéro absolu, on est sûr que l'oscillateur est dans l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$, d'énergie $\hbar\omega/2$ ($\hbar\omega/2$ est pour cette raison appelé parfois "énergie du point zéro"). Quant à l'oscillateur classique, il est immobile ($p = 0$) dans sa position d'équilibre stable ($x = 0$), et son énergie est nulle : $\langle \mathcal{H} \rangle = 0$.

Tant que T demeure faible, de façon plus précise tant que $k_B T \ll \hbar\omega$, seule la population du niveau fondamental est appréciable et $\langle H \rangle$ reste pratiquement égal à $\hbar\omega/2$: la courbe en traits pleins de la Figure 1 part avec une tangente horizontale. On peut le voir directement sur l'expression (10) qui s'écrit pour T faible ($k_B T \ll \hbar\omega$) :

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega\, \mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_B T} + ... \tag{17}$$

Par contre, pour T grand ($k_B T \gg \hbar\omega$), cette même formule donne :

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{k_B T} + ... \right) \tag{18}$$

c'est-à-dire :

$$\langle H \rangle \simeq k_B T \tag{19}$$

à des infiniment petits en $k_B T (\hbar\omega/k_B T)^2$ près : la courbe donnant $\langle H \rangle$ en fonction de T admet donc comme asymptote la droite $\langle \mathcal{H} \rangle = k_B T$.

En conclusion, les deux oscillateurs quantique et classique ont même énergie moyenne, $k_B T$, aux températures élevées ($k_B T \gg \hbar\omega$). Des différences marquantes apparaissent aux basses températures ($k_B T \lesssim \hbar\omega$) : on ne peut plus ignorer la quantification de l'énergie de l'oscillateur dès que l'énergie $k_B T$ caractéristique du thermostat est de l'ordre de la différence d'énergie $\hbar\omega$ séparant deux niveaux consécutifs de l'oscillateur.

2-b. Comparaison avec un système à deux niveaux

Il est intéressant de comparer les résultats précédents avec ceux que l'on obtient pour un système à deux niveaux. Soient $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ les états correspondants, d'énergies E_1 et E_2 (avec $E_1 < E_2$). Pour un tel système, l'équation générale (6) donne :

$$\langle H\rangle = \frac{E_1\,\mathrm{e}^{-E_1/k_BT} + E_2\,\mathrm{e}^{-E_2/k_BT}}{\mathrm{e}^{-E_1/k_BT} + \mathrm{e}^{-E_2/k_BT}} \tag{20}$$

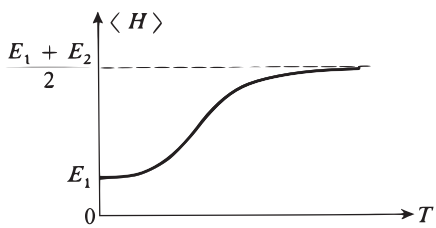


FIGURE *2 – Energie moyenne d'un système quantique à deux niveaux d'énergies E_1 et E_2 en équilibre thermodynamique à la température T.*

L'énergie moyenne d'un système à deux niveaux, donnée par (20), est représentée sur la Figure 2. Pour T petit ($k_BT \ll E_2 - E_1$), les termes en e^{-E_1/k_BT} sont prépondérants au numérateur et au dénominateur de (20) (car $E_1 < E_2$) et l'on obtient :

$$\langle H\rangle \underset{T\to 0}{\longrightarrow} E_1 \tag{21}$$

On peut vérifier que la courbe part avec une tangente horizontale. Pour T grand ($k_BT \gg E_2 - E_1$), la courbe admet pour asymptote la droite parallèle à l'axe des T, d'ordonnée $(E_1 + E_2)/2$. Les résultats précédents se comprennent aisément : pour $T = 0$, le système est dans son état fondamental $|\psi_1\rangle$, d'énergie E_1 ; à température élevée, les populations des deux niveaux sont pratiquement égales, et $\langle H\rangle$ tend vers la demi-somme des deux énergies E_1 et E_2.

Si les deux courbes en trait plein des Figures 1 et 2 ont même allure à basse température, on voit qu'il n'en est pas du tout de même à haute température : pour l'oscillateur harmonique, $\langle H\rangle$ n'est pas borné et croît linéairement avec T, alors que, pour un système à deux niveaux, $\langle H\rangle$ ne peut dépasser une certaine valeur. Cette différence est due au fait que le spectre d'énergie de l'oscillateur harmonique s'étend indéfiniment vers le haut : lorsqu'on augmente T, des niveaux de n de plus en plus élevé sont occupés, ce qui fait augmenter $\langle H\rangle$. Par contre, pour un système à deux niveaux, une fois que les populations des deux niveaux sont égalisées, une élévation supplémentaire de température ne modifie plus l'énergie moyenne.

3. Applications

3-a. Rayonnement du corps noir

Nous avons déjà indiqué dans l'introduction du Chapitre V (et justifié ce résultat de façon plus précise dans le Complément K_V) que, dans une cavité, le champ électromagnétique est équivalent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques à une dimension indépendants ; chacun de ces oscillateurs est associé à l'une des ondes stationnaires susceptibles

d'exister dans la cavité (modes propres) ; il a la même pulsation que cette onde. Montrons que ce résultat, combiné à ceux que nous avons obtenus plus haut pour $\langle \mathcal{H} \rangle$ et $\langle H \rangle$, conduit très simplement aux lois de Rayleigh-Jeans et de Planck pour le rayonnement du corps noir.

Soit $\mathcal{V}$ le volume de la cavité, dont les parois sont supposées parfaitement réfléchissantes. Les premiers modes de la cavité (ceux dont la fréquence est la plus basse) dépendent de façon critique de la forme de la cavité. Par contre, pour les modes de fréquence élevée (ceux dont la longueur d'onde $\lambda = c/\nu$ est petite devant les dimensions de la cavité), on peut montrer par un calcul d'électromagnétisme classique le résultat suivant : si $N(\nu)\,\mathrm{d}\nu$ désigne le nombre de modes dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + \mathrm{d}\nu$, $N(\nu)$ ne dépend pratiquement pas de la forme de la cavité et vaut :

$$N(v) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\mathcal{V} \tag{22}$$

Soit $u(\nu)\,\mathrm{d}\nu$ l'énergie électromagnétique par unité de volume de la cavité, contenue dans la bande de fréquence $(\nu, \nu + \mathrm{d}\nu)$, lorsque la cavité est en équilibre thermodynamique à la température T. Pour obtenir l'énergie $\mathcal{V}\,u(\nu)\,\mathrm{d}\nu$, il faut multiplier le nombre de modes de fréquence comprise entre ν et $\nu + \mathrm{d}\nu$ par l'énergie moyenne des oscillateurs harmoniques correspondants ; nous avons calculé plus haut cette énergie, qui est égale [1] à $\langle \mathcal{H} \rangle$ ou $\langle H \rangle - \hbar\omega/2$ suivant que l'on traite le problème classiquement ou quantiquement. On obtient alors, en utilisant (10), (16) et (22) :

$$u_{cl}(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \tag{23}$$

dans un traitement classique, et :

$$u_Q(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{\mathrm{e}^{h\nu/k_B T} - 1} \tag{24}$$

dans un traitement quantique.

On reconnaît en (23) la loi de Rayleigh-Jeans, et en (24) la loi de Planck qui se réduit à la précédente dans la limite des faibles fréquences ou des températures élevées ($h\nu/k_B T \ll 1$). Les différences entre ces deux lois reflètent celles qui existent entre les deux courbes de la Figure 1. C'est pour remédier aux difficultés apparaissant aux fréquences élevées avec la loi de Rayleigh-Jeans [la quantité $u_{cl}(\nu)$ donnée par (23) tend vers l'infini quand $\nu \longrightarrow \infty$, ce qui est absurde physiquement] que Planck fut conduit à postuler que l'énergie de chaque oscillateur variait de façon discontinue, par sauts proportionnels à ν (quantification de l'énergie) ; il obtint ainsi la formule (24), qui reproduit parfaitement les résultats expérimentaux.

3-b. Loi de distribution de Bose-Einstein

Au lieu de calculer la valeur moyenne $\langle H \rangle$ de l'énergie comme nous l'avons fait au § 1 précédent, calculons celle de l'opérateur N. Comme, d'après la formule (B-15) du Chapitre V :

$$H = \left(N + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{25}$$

1. On utilise $\langle H \rangle - \hbar\omega/2$ et non $\langle H \rangle$ pour la raison suivante : $u(\nu)$ représente une énergie électromagnétique que l'on peut extraire de la cavité. Au zéro absolu, tous les oscillateurs sont dans leur état fondamental et aucune énergie ne peut être rayonnée vers l'extérieur puisque le système est dans son état d'énergie la plus basse ; $u(\nu)$ doit donc être nul au zéro absolu, comme on le constate d'ailleurs expérimentalement. Ceci impose de repérer l'énergie moyenne du champ dans la cavité par rapport à la valeur correspondant à $T = 0$.

on déduit du résultat (10) que

$$\langle N \rangle = \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \tag{26}$$

Le fait que les niveaux d'un oscillateur harmonique à une dimension sont équidistants permet d'associer à l'oscillateur dans l'état $|\varphi_n\rangle$ un ensemble de n particules (quanta) identiques, de même énergie $h\nu$. Dans cette interprétation, les opérateurs $a^\dagger$ et a, qui font passer de $|\varphi_n\rangle$ à $|\varphi_{n+1}\rangle$ ou $|\varphi_{n-1}\rangle$, créent ou annihilent une particule. N est alors l'opérateur associé au nombre de particules ($|\varphi_n\rangle$ est l'état propre de N avec la valeur propre n).

Dans le cas particulier du champ électromagnétique, les quanta associés à chaque oscillateur harmonique ne sont autres que des *photons.* A chaque mode de la cavité considérée au paragraphe précédent, correspondent des photons d'un certain type, caractérisés par la fréquence, la polarisation, la répartition spatiale du mode. L'expression (26) donne, à l'équilibre thermodynamique, le nombre moyen de photons associés à un mode de fréquence ν. On reconnaît en (26) la loi de distribution de Bose-Einstein, que l'on peut démontrer dans un cadre plus général ; nous l'avons établie ici très simplement à partir d'une étude de l'oscillateur harmonique et d'une interprétation des états $|\varphi_n\rangle$.

Remarque:

En toute rigueur, la loi de distribution de Bose-Einstein pour des bosons d'énergie ε s'écrit :

$$\langle N \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} - 1} \tag{27}$$

où μ est le potentiel chimique. Dans le cas des photons, $\mu = 0$. Ceci est dû au fait que le nombre total de photons dans le système global rayonnement-thermostat n'est pas fixé, par suite de la possibilité d'absorption ou d'émission de photons par les parois.

3-c. Chaleurs spécifiques des solides à volume constant

Nous nous limiterons ici au modèle d'Einstein (*cf.* Complément A_V), où l'on considère qu'un solide est constitué de $\mathcal{N}$ atomes vibrant indépendamment les uns des autres autour de leur position d'équilibre, avec la même pulsation ω_E. L'énergie interne U du solide à la température T est donc égale à la somme des énergies moyennes des $\mathcal{N}$ oscillateurs isotropes à trois dimensions en équilibre thermodynamique à cette température. En utilisant la remarque (i) du § 1 précédent, on voit que :

$$U = 3\mathcal{N}\langle H \rangle \tag{28}$$

où $\langle H \rangle$ est l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique à une dimension de pulsation ω_E. On sait d'autre part que la chaleur spécifique à volume constant c_V est la dérivée de l'énergie interne U par rapport à la température :

$$c_V = \frac{dU}{dT} = 3\mathcal{N}\frac{d}{dT}\langle H \rangle \tag{29}$$

ce qui donne, compte tenu de (10) :

$$c_V = 3\mathcal{N}k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{\left[e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1\right]^2} \tag{30}$$

Les variations de c_V avec T sont représentées sur la Figure 3. D'après (29), c_V est proportionnel à la dérivée de la courbe en trait plein de la Figure 1. On peut donc

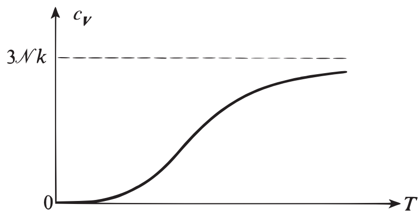


FIGURE *3 – Chaleur spécifique c_V (à volume constant) d'un solide, dans le modèle d'Einstein. La limite à haute température correspond à la loi classique de Dulong et Petit.*

connaître très simplement le comportement de la chaleur spécifique c_V en fonction de la température.

Sur la Figure 1, on voit que $\langle H \rangle$ part à l'origine avec une tangente horizontale et croît très lentement ; c_V est donc nulle pour $T = 0$ et croît elle aussi très lentement. Par contre, pour T grand ($k_B T \gg \hbar\omega_E$), $\langle H \rangle$ tend vers $k_B T$; on en déduit que c_V tend vers une constante $3\mathcal{N}k_B$, indépendante de ω_E. La transition entre les deux régions se produit pour $\hbar\omega_E / k_B T \simeq 1$.

L'asymptote de la Figure 3 correspond à la loi de Dulong et Petit : si l'on prend un atome-gramme d'un solide quelconque, $\mathcal{N}$ est égal au nombre d'Avogadro et la valeur limite de c_V est égale à $3\,R$ (R étant la constante des gaz parfaits), c'est-à-dire environ 6 cal. degré $^{-1}$ mole^{-1}.

Comme nous l'avons signalé plus haut, le caractère quantique des vibrations cristallines apparaît à basse température lorsque $k_B T$ devient de l'ordre de $\hbar\omega_E$ ou inférieur. En ce qui concerne c_V, cela se traduit par le fait que la chaleur spécifique tend vers zéro quand T tend vers zéro. Tout se passe comme si les degrés de liberté correspondant aux vibrations cristallines étaient "gelés" au-dessous d'une certaine température et n'intervenaient plus dans la chaleur spécifique. Ceci se comprend bien physiquement : au zéro absolu, chaque oscillateur est dans son état fondamental $|\varphi_0\rangle$; tant que $k_B T \ll \hbar\omega_E$, il ne peut absorber de l'énergie thermique car son premier niveau excité a une énergie trop supérieure à $k_B T$.

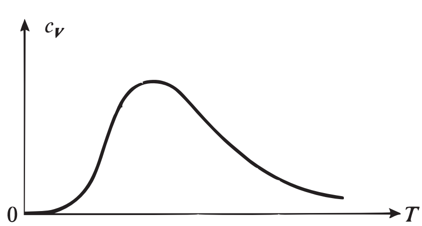


FIGURE *4 – Chaleur spécifique c_V pour un ensemble de systèmes à deux niveaux. Le fait que c_V tende vers zéro à haute température provient de ce que le spectre d'énergies est borné supérieurement.*

Remarques:

(i) *Comparaison avec la chaleur spécifique d'un système à deux niveaux*

On peut appliquer un raisonnement analogue pour un échantillon comportant un ensemble de systèmes à deux niveaux (par exemple, un échantillon paramagnétique constitué de $\mathcal{N}$ spins 1/2) : sa chaleur spécifique c_V est donnée, à un coefficient près, par la dérivée de la courbe de la Figure 2. Pour un tel système, les variations de c_V avec T sont représentées sur la Figure 4.

Le comportement pour $T \simeq 0$ est le même que dans le cas de la Figure 3. Par contre, on voit que c_V tend vers zéro quand $k_B T \gg E_2 - E_1$, puisque l'énergie moyenne devient alors indépendante de T et égale à $(E_1 + E_2)/2$ (*cf.* Fig. 2). Pour un système à deux niveaux, c_V présente donc un maximum (anomalie de Schottky) dont l'interprétation physique est la suivante : comme pour l'oscillateur harmonique, le système à deux niveaux ne peut absorber de l'énergie thermique aux très basses températures tant que $E_2 - E_1 \gg k_B T$; c_V part donc de zéro. Puis le niveau E_2 se peuple au fur et à mesure que T croît, et c_V augmente. Quand la température est suffisamment élevée pour que les deux populations soient pratiquement égalisées, le système ne peut plus absorber d'énergie thermique car les populations ne peuvent plus changer : c_V tend donc vers zéro quand $T \longrightarrow \infty$.

(*ii*) Le modèle d'Einstein permet de comprendre simplement pourquoi la chaleur spécifique c_V tend vers zéro lorsque la température T tend vers zéro (résultat inexplicable classiquement). Il est cependant trop schématique pour décrire la dépendance exacte de c_V à basse température.

Dans un cristal réel, les divers oscillateurs sont couplés, ce qui donne naissance à un ensemble de modes propres de vibration (phonons) dont les fréquences vont de zéro jusqu'à une certaine fréquence de coupure (*cf.* Complément J_V). Il faut alors sommer (30) sur les diverses fréquences ν possibles (en tenant compte du fait que le nombre de modes de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$ dépend de ν) ; on trouve ainsi une expression de la chaleur spécifique qui, à basse température, varie en T^3 (ce qui est bien confirmé par l'expérience).

4. Distribution de probabilité de l'observable X

4-a. Définition de la densité de probabilité $\rho(x)$

Revenons à l'oscillateur harmonique à une dimension en équilibre thermodynamique, et cherchons la probabilité $\rho(x)\, dx$ de trouver, lors d'une mesure de la position X de la particule, un résultat compris entre x et $x + dx$. On conçoit que $\rho(x)$ joue un rôle important dans un grand nombre de problèmes physiques : par exemple, pour un solide décrit par le modèle d'Einstein, la largeur de $\rho(x)$ donne une idée de l'amplitude des vibrations des atomes ; l'étude des variations de cette largeur en fonction de T permet de comprendre le phénomène de fusion [celle-ci se produit lorsque la largeur de $\rho(x)$ n'est plus négligeable devant la distance interatomique].

Lorsque l'oscillateur est dans l'état stationnaire $|\varphi_n\rangle$, la densité de probabilité $\rho_n(x)$ correspondante est :

$$\rho_n(x) = |\varphi_n(x)|^2 = \langle x|\varphi_n\rangle \langle\varphi_n|x\rangle \tag{31}$$

A l'équilibre thermodynamique, l'oscillateur est décrit par un mélange statistique des états $|\varphi_n\rangle$ avec des poids : $Z^{-1}\, e^{-E_n/k_B T}$. La densité de probabilité $\rho(x)$ est alors :

$$\rho(x) = Z^{-1} \sum_n \rho_n(x) e^{-E_n/k_B T} \tag{32}$$

$\rho(x)$ est la somme pondérée des densités de probabilité $\rho_n(x)$ associées aux divers états $|\varphi_n\rangle$, et dont certaines sont représentées sur les Figures 5 et 6 du Chapitre V. Nous allons voir plus loin que les oscillations des fonctions $\rho_n(x)$ visibles sur ces

figures disparaissent dans la sommation sur n : nous montrerons en effet que $\rho(x)$ est simplement une fonction gaussienne.

La densité de probabilité $\rho(x)$ définie en (32) est très simplement reliée à l'opérateur densité ρ de l'oscillateur harmonique en équilibre thermodynamique. En effet, en utilisant (31) et (32) on obtient :

$$\rho(x) = Z^{-1} \sum_n \mathrm{e}^{-E_n/k_B T} \langle x|\varphi_n\rangle \langle\varphi_n|x\rangle \tag{33}$$

On peut, dans le second membre, faire apparaître l'opérateur $\mathrm{e}^{-H/k_B T}$ qui s'écrit, compte tenu de la relation de fermeture sur les états $|\varphi_n\rangle$:

$$\mathrm{e}^{-H/k_B T} = \mathrm{e}^{-H/k_B T} \sum_n |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| = \sum_n \mathrm{e}^{-E_n/k_B T} |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| \tag{34}$$

On voit alors que :

$$\rho(x) = Z^{-1} \langle x|\mathrm{e}^{-H/k_B T}|x\rangle = \langle x|\rho|x\rangle \tag{35}$$

où l'opérateur densité ρ est donné par la formule (1). $\rho(x)$ apparaît donc comme l'élément diagonal de ρ correspondant au ket $|x\rangle$.

4-b. Calcul de $\rho(x)$

On sait que :

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) \tag{36}$$

de sorte que $\rho(x)$ peut être écrit sous la forme :

$$\rho(x) = Z^{-1} \,\mathrm{e}^{-\lambda/2}\, F_\lambda(x) \tag{37}$$

avec :

$$\lambda = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \tag{38}$$

et :

$$F_\lambda(x) = \langle x|\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}|x\rangle \tag{39}$$

Pour connaître $\rho(x)$, il suffit donc d'évaluer cet élément de matrice diagonal.

Pour cela, calculons la variation de $F_\lambda(x)$ lorsque x est changé en $x + \mathrm{d}x$. Comme le ket $|x + \mathrm{d}x\rangle$ est donné par [*cf.* Complément $\mathrm{E_{II}}$, relation (20)] :

$$|x + \mathrm{d}x\rangle = \left(1 - i\frac{\mathrm{d}x}{\hbar} P\right) |x\rangle \tag{40}$$

on obtient, en reportant cette égalité et l'égalité adjointe dans (39) (et en négligeant toujours les infiniment petits du deuxième ordre en $\mathrm{d}x$) :

$$F_\lambda(x + \mathrm{d}x) = F_\lambda(x) + i\frac{\mathrm{d}x}{\hbar} \langle x| \left[P, \mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}\right] |x\rangle \tag{41}$$

L'élément de matrice figurant au deuxième membre de (41) fait intervenir l'opérateur P, qui est proportionnel à $(a - a^\dagger)$. Or c'est l'opérateur X, proportionnel à $(a + a^\dagger)$,

qui agit de façon simple sur les kets $|x\rangle$. Nous allons donc transformer $[P, \mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}]$ de façon à faire apparaître X. Dans ce but, nous commencerons par chercher la relation qui existe entre $a\,\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}$ et $\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}a$. Celle-ci s'obtient très simplement en représentation $\{|\varphi_n\rangle\}$. En effet :

$$a\,\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}\,\mathrm{e}^{-\lambda n}|\varphi_{n-1}\rangle \tag{42a}$$

$$\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}a|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}\,\mathrm{e}^{-\lambda(n-1)}|\varphi_{n-1}\rangle \tag{42b}$$

c'est-à-dire :

$$\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}a = \mathrm{e}^{\lambda}a\,\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a} \tag{43}$$

ce que l'on peut aussi écrire :

$$\left(1 - \mathrm{Th}\frac{\lambda}{2}\right)\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}a = \left(1 + \mathrm{Th}\frac{\lambda}{2}\right)a\,\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a} \tag{44}$$

On montrerait de la même façon que :

$$\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}a^\dagger = \mathrm{e}^{-\lambda}\,a^\dagger\,\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a} \tag{45}$$

soit :

$$\left(1 + \mathrm{Th}\frac{\lambda}{2}\right)\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}\,a^\dagger = \left(1 - \mathrm{Th}\frac{\lambda}{2}\right)a^\dagger\,\mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a} \tag{46}$$

Effectuons maintenant la différence membre à membre des égalités (44) et (46) ; nous obtenons :

$$\left[a - a^\dagger,\, \mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}\right] = -\mathrm{Th}\frac{\lambda}{2}\left[a + a^\dagger,\, \mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}\right]_+ \tag{47}$$

où le symbole $[A, B]_+$ désigne l'anticommutateur :

$$[A, B]_+ = AB + BA \tag{48}$$

Si l'on tient compte des facteurs numériques qui résultent des formules (B-1) et (B-7) du Chapitre V, (47) devient finalement :

$$\left[P,\, \mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}\right] = im\omega\ \mathrm{Th}\frac{\lambda}{2}\ \left[X,\, \mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}\right]_+ \tag{49}$$

Reportons ce résultat dans la relation (41) :

$$\begin{aligned} F_\lambda(x + \mathrm{d}x) - F_\lambda(x) &= -\frac{m\omega}{\hbar}\ \mathrm{d}x\ \mathrm{Th}\frac{\lambda}{2}\ \langle x|\left[X, \mathrm{e}^{-\lambda a^\dagger a}\right]_+|x\rangle \\ &= -2x\frac{m\omega}{\hbar}\ \mathrm{Th}\frac{\lambda}{2}\ F_\lambda(x)\,\mathrm{d}x \end{aligned} \tag{50}$$

$F_\lambda(x)$ vérifie donc l'équation différentielle :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}F_\lambda(x) + \frac{2x}{\xi^2}F_\lambda(x) = 0 \tag{51}$$

où ξ, qui a les dimensions d'une longueur, est défini par :

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}\mathrm{Coth}\frac{\lambda}{2}} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}\mathrm{Coth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)} \tag{52}$$

L'équation (51) s'intégre immédiatement :

$$F_\lambda(x) = F_\lambda(0)\,\mathrm{e}^{-x^2/\xi^2} \tag{53}$$

Nous connaissons donc $\rho(x)$ à un facteur près puisque, d'après (37) :

$$\rho(x) = Z^{-1}\,\mathrm{e}^{-\lambda/2}\,F_\lambda(0)\,\mathrm{e}^{-x^2/\xi^2} \tag{54}$$

Comme nous savons que l'intégrale de $\rho(x)$ sur tout l'axe des x doit être égale à 1, nous obtenons finalement :

$$\rho(x) = \frac{1}{\xi\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-x^2/\xi^2} \tag{55}$$

La fonction $\rho(x)$ est donc une gaussienne, dont la largeur est caractérisée par la longueur ξ définie en (52).

4-c. Discussion physique

A partir de la densité de probabilité (55), on calcule aisément :

$$\begin{aligned} &\langle X\rangle = 0 \\ &\langle X^2\rangle = (\Delta X)^2 = \frac{\xi^2}{2} \end{aligned} \tag{56}$$

La Figure 5 montre les variations de $(\Delta X)^2$ avec T. On voit à partir de (52) que $(\Delta X)^2$ est égal à $\hbar/2m\omega$ lorsque $T = 0$. Ce résultat n'est pas surprenant puisque, à $T = 0$, l'oscillateur est dans son état fondamental, et $\rho(x)$ coïncide avec $|\varphi_0(x)|^2$; on retrouve pour ΔX l'écart quadratique moyen de X dans l'état fondamental [*cf.* formule (D-5a) du Chapitre V]. Puis $(\Delta X)^2$ croît et, quand $k_BT \gg \hbar\omega$:

$$(\Delta X)^2 \underset{T\to\infty}{\sim} \frac{k_BT}{m\omega^2} \tag{57}$$

$\rho(x)$ se confond d'ailleurs dans ce cas avec la densité de probabilité d'un oscillateur classique en équilibre thermodynamique à la température T :

$$\rho_{cl}(x) = \frac{\mathrm{e}^{-V(x)/k_BT}}{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-V(x)/k_BT}\mathrm{d}x} = \frac{1}{\sqrt{\dfrac{2\pi k_BT}{m\omega^2}}}\mathrm{e}^{-\dfrac{m\omega^2x^2}{2k_BT}} \tag{58}$$

ce qui conduit à $(\Delta x_{cl})^2 = k_BT/m\omega^2$ (droite en pointillés de la Figure 5). Là encore, les prévisions classiques et quantiques se rejoignent pour $k_BT \gg \hbar\omega$.

Appliquons maintenant les résultats précédents au problème de la fusion d'un corps solide (nous prenons pour simplifier le modèle d'Einstein à une dimension ; voir Complément A_V). L'expérience montre que le solide fond quand ΔX est de l'ordre d'une fraction η de la distance interatomique d. Par suite, la température de fusion T_f est donnée approximativement par :

$$\frac{\xi^2}{2d^2} \simeq \eta^2 \tag{59}$$

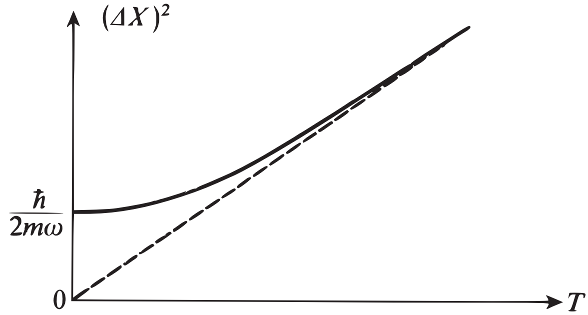


FIGURE 5 – *Variations avec la température T du carré de l'écart quadratique moyen ΔX, pour un oscillateur harmonique en équilibre thermodynamique. Lorsque la température tend vers l'infini, ΔX se confond avec la valeur classique, représentée en traits tiretés ; à basse température, les effets quantiques (relation d'incertitude de Heisenberg) empêchent ΔX de tendre vers zéro.*

où ξ est remplacé par son expression (52), avec $T = T_f$. Supposons que T_f soit suffisamment grand pour que $k_B T_f \gg \hbar\omega_E$; on peut alors utiliser dans (59) la forme asymptotique (57) [2], et on obtient pour T_f la loi :

$$\frac{k_B T_f}{m\omega_E^2} \simeq \eta^2 d^2 \tag{60}$$

Si l'on pose :

$$\hbar\omega_E = k_B \Theta_E \tag{61}$$

(Θ_E est appelée "température d'Einstein") et si l'on remarque que d varie peu d'une substance à l'autre (en tout cas beaucoup moins que ω_E, c'est-à-dire Θ_E), on trouve la loi approchée :

$$\frac{T_f}{m\Theta_E^2} \simeq C^{te} \tag{62}$$

La température de fusion d'un cristal est donc approximativement proportionnelle au carré d'une fréquence de vibration caractéristique du cristal.

4-d. Théorème de Bloch

Considérons l'opérateur e^{-iqX}, où q est une variable réelle. Sa valeur moyenne :

$$\langle \mathrm{e}^{-iqX} \rangle = \mathrm{Tr}\,[\rho\, \mathrm{e}^{-iqX}] \tag{63}$$

2. Ce n'est pas toujours possible. Rappelons en effet que l'hélium reste liquide à la pression atmosphérique, même à $T = 0$: ξ n'est jamais négligeable devant d quel que soit T (*cf.* Complément A_V).

[où ρ est donné par (1)] est une fonction de q, que nous noterons $f(q)$:

$$f(q) = \langle \mathrm{e}^{-iqX} \rangle \tag{64}$$

En calcul des probabilités, $f(q)$ est appelée fonction caractéristique de la variable aléatoire x.

On peut facilement calculer $f(q)$ en se plaçant en représentation $\{|x\rangle\}$:

$$\begin{aligned} f(q) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \langle x|\rho \, \mathrm{e}^{-iqX}|x\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \langle x|\rho|x\rangle \, \mathrm{e}^{-iqx} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \rho(x) \, \mathrm{e}^{-iqx} \end{aligned} \tag{65}$$

Au facteur $\sqrt{2\pi}$ près, $f(q)$ est donc la transformée de Fourier de la fonction $\rho(x)$ calculée ci-dessus (§ 4-b). Or cette dernière est une gaussienne [formule (55)] ; $f(q)$ est donc aussi une gaussienne [*cf.* Appendice I, relation (50)] :

$$f(q) = \mathrm{e}^{-\xi^2 q^2/4} \tag{66}$$

qui peut s'écrire, d'après la formule (56) :

$$\langle \mathrm{e}^{-iqX} \rangle = \mathrm{e}^{-\frac{q^2}{2}\langle X^2 \rangle} \tag{67}$$

On pourrait reprendre des calculs analogues à ceux des §§ 4-a et 4-b ci-dessus pour l'observable P, au lieu de X. On définirait alors la densité de probabilité $\overline{\rho}(p)$ par :

$$\overline{\rho}(p) = Z^{-1} \sum_n \mathrm{e}^{-E_n/k_B T} |\overline{\varphi}_n(p)|^2 \tag{68}$$

La formule (24) du Complément D_V indique que :

$$\overline{\rho}(p) = \frac{1}{m\omega} \, \rho\left(x = \frac{p}{m\omega}\right) \tag{69}$$

Donc :

$$\overline{\rho}(p) = \frac{1}{m\omega\xi\sqrt{\pi}} \, \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{m^2\omega^2\xi^2}} \tag{70}$$

Par conséquent, l'étude de $\langle \mathrm{e}^{-iqP} \rangle$ aboutirait au même résultat qu'en (67) :

$$\langle \mathrm{e}^{-iqP} \rangle = \mathrm{e}^{-\frac{q^2}{2}\langle P^2 \rangle} \tag{71}$$

La généralisation des formules (67) et (71) est connue sous le nom de théorème de Bloch : si $G(X, P)$ est une combinaison linéaire quelconque de la position X et de l'impulsion P d'un oscillateur harmonique à une dimension en équilibre thermodynamique à la température T, alors :

$$\langle \mathrm{e}^{-iqG} \rangle = \mathrm{e}^{-\frac{q^2}{2}\langle G^2 \rangle} \tag{72}$$

Ce théorème est utilisé en physique des solides, par exemple dans la théorie de l'émission sans recul de photons par les noyaux d'un réseau cristallin (effet Mössbauer).

Références et conseils de lecture :

Chaleurs spécifiques : Kittel (8.2), Chap. 6, p. 91 et 100 ; Kittel (13.2), Chap. 6 ; Seitz (13.4), Chap. III ; Ziman (13.3), Chap. 2.

Corps noir : Eisberg et Resnick (1.3), Chap. 1 ; Kittel (8.2), Chap. 15 ; Reif (8.4) § 9-13 à 9-15 ; Bruhat (8.3), Chap. XXII.

Théorème de Bloch : Messiah (1.17), Chap. XII, § 11-12.

Complément M_V

Exercices

1. On considère un oscillateur harmonique de masse m et de pulsation ω. A l'instant $t = 0$, l'état de cet oscillateur est donné par :

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$$

où les états $|\varphi_n\rangle$ sont les états stationnaires, d'énergies $(n + 1/2)\hbar\omega$.

a. Quelle est la probabilité $\mathcal{P}$ pour qu'une mesure de l'énergie de l'oscillateur, effectuée à un instant $t > 0$ quelconque, donne un résultat supérieur à $2\hbar\omega$? Lorsque $\mathcal{P} = 0$, quels sont les coefficients c_n non nuls ?

b. On suppose à partir de maintenant que seuls c_0 et c_1 sont différents de zéro. Écrire en fonction de c_0 et c_1 la condition de normalisation de $|\psi(0)\rangle$ et la valeur moyenne $\langle H\rangle$ de l'énergie. On impose de plus $\langle H\rangle = \hbar\omega$; calculer $|c_0|^2$ et $|c_1|^2$.

c. Le vecteur d'état normé $|\psi(0)\rangle$ n'étant défini qu'à un facteur de phase globale près, on fixe ce facteur de phase en prenant c_0 réel et positif. On pose : $c_1 = |c_1|e^{i\theta_1}$. En plus de $\langle H\rangle = \hbar\omega$, on suppose que :

$$\langle X\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

Calculer θ_1.

d. $|\psi(0)\rangle$ étant ainsi déterminé, écrire $|\psi(t)\rangle$ pour $t > 0$ et calculer la valeur de θ_1 à l'instant t. En déduire la valeur moyenne $\langle X\rangle(t)$ de la position à l'instant t.

2. Oscillateur harmonique anisotrope à trois dimensions

On considère, dans un problème à trois dimensions, une particule de masse m et d'énergie potentielle :

$$V(X, Y, Z) = \frac{m\omega^2}{2}\left[\left(1 + \frac{2\lambda}{3}\right)\left(X^2 + Y^2\right) + \left(1 - \frac{4\lambda}{3}\right)Z^2\right]$$

où m et λ sont des constantes satisfaisant :

$$\omega \geq 0 \quad , \qquad 0 \leq \lambda < \frac{3}{4}$$

a. Quels sont les états propres de l'hamiltonien et les énergies correspondantes ?

b. Calculer et discuter en fonction de λ les variations de l'énergie, la parité et le degré de dégénérescence du niveau fondamental et des deux premiers niveaux excités.

3. Oscillateur harmonique : deux particules

Deux particules de même masse m, de positions respectives X_1 et X_2, d'impulsions respectives P_1 et P_2, sont soumises à l'action d'un même potentiel :

$$V(X) = \frac{1}{2}m\omega^2 X^2$$

Les deux particules n'interagissent pas.

a. Écrire l'opérateur H, hamiltonien du système des deux particules. Montrer que H peut s'écrire :

$$H = H_1 + H_2$$

où H_1 et H_2 n'agissent respectivement que dans l'espace des états de la particule (1) et de la particule (2). Calculer les énergies du système des deux particules, leur degré de dégénérescence, les fonctions d'onde correspondantes.

b. H forme-t-il un E.C.O.C. ? Même question pour l'ensemble $\{H_1, H_2\}$. On désignera par $|\Phi_{n_1,n_2}\rangle$ les vecteurs propres communs à H_1 et H_2. Écrire les relations d'orthonormalisation et de fermeture des états $|\Phi_{n_1,n_2}\rangle$.

c. On considère un système qui, à l'instant $t = 0$, est dans l'état :

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{2}\left(|\Phi_{0,0}\rangle + |\Phi_{1,0}\rangle + |\Phi_{0,1}\rangle + |\Phi_{1,1}\rangle\right)$$

Quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités, si on mesure à cet instant :

– l'énergie totale du système ?

– l'énergie de la particule (1) ?

– la position ou la vitesse de cette particule ?

4. (Cet exercice fait suite au précédent dont il utilise les notations.)

Le système de deux particules est, à l'instant $t = 0$, dans l'état $|\psi(0)\rangle$ donné dans l'exercice 3.

a. A l'instant $t = 0$, on mesure l'énergie totale H, et on trouve le résultat $2\hbar\omega$.

α Calculer les valeurs moyennes, à un instant t positif quelconque, de la position, de l'impulsion, et de l'énergie de la particule (1). Même question pour la particule (2).

β A cet instant $t > 0$, on mesure l'énergie de la particule (1). Quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ? Même question si l'on mesure la position de la particule (1) ; tracer la courbe donnant la densité de probabilité correspondante.

b. Au lieu d'effectuer, à l'instant $t = 0$, la mesure de l'énergie totale H, on mesure l'énergie H_2 de la particule (2) ; le résultat obtenu est $\hbar\omega/2$. Que deviennent alors les réponses aux questions α et β, de *a*. ?

5. (Cet exercice fait suite à l'exercice 3, dont il garde les notations.)

On appelle $|\Phi_{n_1,n_2}\rangle$ les états propres communs à H_1 et H_2, de valeurs propres $(n_1+1/2)\hbar\omega$ et $(n_2+1/2)\hbar\omega$. L'opérateur P_e "échange des deux particules" est défini par :

$$P_e|\Phi_{n_1,n_2}\rangle = |\Phi_{n_2,n_1}\rangle$$

a. Démontrer que $P_e^{-1} = P_e$, et que P_e est unitaire. Quelles sont les valeurs propres de P_e ? Soit $B' = P_e B P_e^\dagger$ l'observable transformée par P_e d'une observable B quelconque. Montrer que la condition $B' = B$ (B est invariante par échange des deux particules) est équivalente à $[B, P_e] = 0$.

b. Montrer que :

$$P_e H_1 P_e^\dagger = H_2$$

$$P_e H_2 P_e^\dagger = H_1$$

H commute-t-il avec P_e ? Calculer les transformées par P_e des observables X_1, P_1, X_2, P_2.

c. Construire une base de vecteurs propres communs à H et P_e. Ces deux opérateurs forment-ils un E.C.O.C. ? Que deviennent le spectre de H et la dégénérescence de ses valeurs propres si l'on ne retient que les vecteurs propres $|\Phi\rangle$ de H tels que $P_e|\Phi\rangle = -|\Phi\rangle$?

6. Oscillateur harmonique chargé dans un champ électrique variable

Un oscillateur harmonique à une dimension est constitué par une particule de masse m, de charge q et d'énergie potentielle $V(X) = \frac{1}{2}m\omega^2 X^2$; on suppose dans cet exercice que la particule est plongée dans un champ électrique $\mathscr{E}(t)$ parallèle à Ox et dépendant du temps, de sorte qu'il faut ajouter à $V(x)$ l'énergie potentielle :

$$W(t) = -q\mathscr{E}(t)\, X$$

a. Écrire l'hamiltonien $H(t)$ de la particule en fonction des opérateurs a et $a^\dagger$. Calculer les commutateurs de a et de $a^\dagger$ avec $H(t)$.

b. Soit $\alpha(t)$ le nombre défini par :

$$\alpha(t) = \langle\psi(t)|a|\psi(t)\rangle$$

où $|\psi(t)\rangle$ est le vecteur d'état normé de la particule étudiée. Déduire des résultats de la question précédente que $\alpha(t)$ satisfait l'équation différentielle :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\alpha(t) = -i\omega\,\alpha(t) + i\lambda(t)$$

où $\lambda(t)$ est défini par :

$$\lambda(t) = \frac{q}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\mathscr{E}(t)$$

Intégrer cette équation différentielle. Quelles sont à l'instant t les valeurs moyennes de la position et de l'impulsion de la particule ?

c. Le ket $|\varphi(t)\rangle$ est défini par :

$$|\varphi(t)\rangle = [a - \alpha(t)]|\psi(t)\rangle$$

où $\alpha(t)$ a la valeur calculée en b. En utilisant les résultats des questions a. et b., montrer que l'évolution de $|\varphi(t)\rangle$ est donnée par :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\varphi(t)\rangle = [H(t) + \hbar\omega]|\varphi(t)\rangle$$

Comment varie la norme de $|\varphi(t)\rangle$ en fonction du temps ?

d. On suppose que $|\psi(0)\rangle$ est vecteur propre de a avec la valeur propre $\alpha(0)$; montrer que $|\psi(t)\rangle$ est également vecteur propre de a, avec une valeur propre que l'on calculera.

En déduire, en fonction de $\alpha(0)$, la valeur moyenne à l'instant t de l'hamiltonien non perturbé $H_0 = H(t) - W(t)$. Donner les écarts quadratiques moyens ΔX, ΔP et ΔH_0 ; comment varient-ils en fonction du temps ?

e. On suppose qu'à l'instant $t = 0$, l'oscillateur est dans l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$. Le champ électrique agit entre les instants 0 et T, puis s'annule. Quelle est, lorsque $t > T$, l'évolution des valeurs moyennes $\langle X\rangle(t)$ et $\langle P\rangle(t)$? Application : on suppose qu'entre les instants 0 et T, le champ $\mathscr{E}(t)$ est donné par $\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}_0 \cos(\omega' t)$; discuter en fonction de $\Delta\omega = \omega' - \omega$ les phénomènes observés (résonance). Si, à l'instant $t > T$, on mesure l'énergie, quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ?

7. On considère un oscillateur harmonique à une dimension, d'hamiltonien H et d'états stationnaires $|\varphi_n\rangle$:

$$H|\varphi_n\rangle = (n + 1/2)\hbar\omega|\varphi_n\rangle$$

L'opérateur $U(k)$ est défini par :

$$U(k) = \mathrm{e}^{ikX}$$

où k est réel.

a. $U(k)$ est-il unitaire ? Montrer que ses éléments de matrice vérifient, quel que soit n :

$$\sum_{n'} |\langle\varphi_n|U(k)|\varphi_{n'}\rangle|^2 = 1$$

b. Exprimer $U(k)$ en fonction des opérateurs a et $a^\dagger$. Utiliser la formule de Glauber [relation (63) du Complément B_{II}] pour mettre $U(k)$ sous forme d'un produit d'opérateurs exponentiels.

c. Établir les relations :

$$\mathrm{e}^{\lambda a}|\varphi_0\rangle = |\varphi_0\rangle$$

$$\langle\varphi_n|\mathrm{e}^{\lambda a^\dagger}|\varphi_0\rangle = \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}}$$

où λ est un paramètre complexe quelconque.

d. En déduire l'expression, en fonction de $E_k = \hbar^2 k^2/2m$ et $E_\omega = \hbar\omega$, de l'élément de matrice :

$$\langle\varphi_0|U(k)|\varphi_n\rangle$$

Que se produit-il lorsque k tend vers zéro ? Pouvait-on prévoir directement ce résultat ?

8. L'opérateur d'évolution $U(t,0)$ d'un oscillateur harmonique à une dimension s'écrit :

$$U(t,0) = \mathrm{e}^{-iHt/\hbar}$$

avec :

$$H = \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right)$$

a. On considère les opérateurs :

$$\tilde{a}(t) = U^\dagger(t,0)\, a\, U(t,0)$$

$$\tilde{a}^\dagger(t) = U^\dagger(t,0)\, a^\dagger\, U(t,0)$$

En calculant leur action sur les kets propres $|\varphi_n\rangle$ de H, trouver l'expression de $\tilde{a}(t)$ et $\tilde{a}^\dagger(t)$ en fonction de a et $a^\dagger$.

b. Calculer les opérateurs $\tilde{X}(t)$ et $\tilde{P}(t)$ obtenus à partir de X et P par la transformation unitaire :

$$\tilde{X}(t) = U^\dagger(t,0)\, X\, U(t,0)$$

$$\tilde{P}(t) = U^\dagger(t,0)\, P\, U(t,0)$$

Comment s'interprètent les relations ainsi obtenues ?

c. Montrer que $U^\dagger\left(\frac{\pi}{2\omega}, 0\right)|x\rangle$ est vecteur propre de P avec une valeur propre que l'on précisera ; établir de même que $U^\dagger\left(\frac{\pi}{2\omega}, 0\right)|p\rangle$ est vecteur propre de X.

d. A l'instant $t = 0$, la fonction d'onde de l'oscillateur est $\psi(x,0)$. Comment peut-on obtenir, à partir de $\psi(x,0)$, la fonction d'onde de l'oscillateur à tous les instants ultérieurs $t_q = q\pi/2\omega$ (où q est un entier positif) ?

e. On prend pour $\psi(x,0)$ la fonction d'onde $\varphi_n(x)$ associée à un état stationnaire. Déduire de la question précédente la relation qui doit exister entre $\varphi_n(x)$ et sa transformée de Fourier $\bar{\varphi}_n(p)$.

f. Décrire qualitativement l'évolution de la fonction d'onde dans les cas suivants :

(*i*) $\psi(x,0) = \mathrm{e}^{ikx}$ où k, réel, est donné.

(*ii*) $\psi(x,0) = \mathrm{e}^{-\rho x}$ où ρ est réel et positif.

(*iii*)

$$\psi(x,0) = \begin{cases} = \dfrac{1}{\sqrt{a}} \text{ si } \quad -\dfrac{a}{2} \leq x \leq \dfrac{a}{2} \\ \\ = 0 \qquad \text{partout ailleurs.} \end{cases}$$

(*iv*) $\psi(x,0) = \mathrm{e}^{-\rho^2 x^2}$ où ρ est réel.

Chapitre VI

Propriétés générales des moments cinétiques en mécanique quantique

A. Introduction : importance du moment cinétique

Le présent chapitre est le premier d'une série de quatre Chapitres (VI, VII, IX et X) consacrés à l'étude des moments cinétiques en mécanique quantique. Il s'agit là d'un problème extrêmement important et les résultats que nous allons établir interviennent dans de très nombreux domaines de la physique : classification des spectres atomiques, moléculaires et nucléaires, spin des particules élémentaires, magnétisme, etc.

Le moment cinétique joue déjà un rôle important en mécanique classique. On sait en effet que le moment cinétique total d'un système physique isolé est une *constante du mouvement*. Il en est d'ailleurs de même dans certains cas où le système n'est pas isolé : par exemple, si un point matériel P de masse m, se déplace dans

un potentiel central (c'est-à-dire ne dépendant que de la distance de P à un point fixe O de l'espace), la force à laquelle est soumis P est constamment dirigée vers O ; son moment par rapport à O est par suite nul, et le théorème du moment cinétique implique que :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mathbf{0} \tag{A-1}$$

$\boldsymbol{\mathcal{L}}$ étant le moment cinétique de P par rapport à O. Ce fait a des conséquences importantes : le mouvement de la particule P se fait dans un plan fixe (le plan passant par O et perpendiculaire au moment cinétique $\boldsymbol{\mathcal{L}}$) ; de plus, ce mouvement obéit à la loi des aires.

Toutes ces propriétés ont leur équivalent en mécanique quantique. Au moment cinétique $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ d'un système classique est associée une observable $\mathbf{L}$, c'est-à-dire en fait un ensemble de trois observables L_x, L_y et L_z correspondant aux trois composantes de $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ dans un repère cartésien. Si le système physique étudié est un point matériel se déplaçant dans un potentiel central, nous verrons au Chapitre VII que L_x, L_y et L_z sont des constantes du mouvement au sens de la mécanique quantique, c'est-à-dire qu'elles commutent avec l'hamiltonien H qui décrit la particule dans le potentiel central $V(r)$. Cette propriété importante permet de simplifier considérablement la recherche et la classification des états propres de H.

D'autre part, nous avons décrit au Chapitre IV l'expérience de Stern et Gerlach qui a permis de mettre en évidence la *quantification du moment cinétique :* la composante suivant un axe fixe du moment cinétique intrinsèque d'un atome ne peut prendre que certaines valeurs discrètes. Nous verrons que tous les moments cinétiques sont ainsi quantifiés, ce qui permet en particulier de comprendre le magnétisme atomique, l'effet Zeeman, etc. De plus, l'analyse de tous ces phénomènes nécessite l'introduction de *moments cinétiques typiquement quantiques, c'est-à-dire n'ayant aucun équivalent classique* (moments cinétiques intrinsèques des particules élémentaires ; Chap. IX).

A partir de maintenant, nous désignerons par *moment cinétique orbital* tout moment cinétique ayant un équivalent classique (nous noterons $\mathbf{L}$ les observables correspondantes), par *moment cinétique de spin*, tout moment cinétique intrinsèque d'une particule élémentaire (nous lui réservons la lettre $\mathbf{S}$). Dans un système complexe, tel qu'un atome, un noyau ou une molécule, les moments cinétiques orbitaux $\mathbf{L}_i$ des diverses particules élémentaires constituant le système (électrons, protons, neutrons...) se combinent entre eux et avec les moments cinétiques de spin $\mathbf{S}_i$ de ces mêmes particules pour former le *moment cinétique total* $\mathbf{J}$ du système. La manière dont les moments cinétiques sont combinés en mécanique quantique (couplage des moments cinétiques) sera étudiée au Chapitre X. Signalons enfin que $\mathbf{J}$ nous servira également pour désigner un moment cinétique quelconque lorsqu'il ne sera pas nécessaire de préciser s'il s'agit d'un moment orbital, d'un spin, ou d'une combinaison de plusieurs moments cinétiques.

Avant d'entreprendre l'étude des problèmes physiques que nous venons de mentionner (niveaux d'énergie d'une particule dans un potentiel central, spin, effet Zeeman, addition des moments cinétiques...), nous allons établir dans ce chapitre les propriétés quantiques *générales* que possèdent tous les moments cinétiques quelle que soit leur nature.

Ces propriétés découlent des relations de commutation que vérifient les trois

observables J_x, J_y et J_z, composantes d'un moment cinétique quelconque $\mathbf{J}$. L'origine de ces relations de commutation est discutée dans le § B : pour un moment cinétique orbital, elles sont simplement des conséquences des règles de quantification (§ B-5 du Chapitre III) et des relations de commutation canoniques [formules (E-30) du Chapitre II] ; pour les moments cinétiques de spin, qui n'ont pas d'équivalent classique, elles servent en fait de définition des observables correspondantes[1]. Le § C étudie les conséquences de ces relations de commutation caractéristiques des moments cinétiques ; on trouve en particulier la quantification dans l'espace, c'est-à-dire le fait qu'une composante quelconque d'un moment cinétique possède un spectre discret. Enfin, les résultats généraux ainsi obtenus sont appliqués, dans le § D, au moment cinétique orbital d'une particule.

B. Relations de commutation caractéristiques des moments cinétiques

B-1. Moments cinétiques orbitaux

Pour obtenir les observables L_x, L_y et L_z associées en mécanique quantique aux trois composantes du moment cinétique $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ d'une particule sans spin, il suffit d'appliquer les règles de quantification énoncées au § B-5 du Chapitre III, ce qui est en fait très simple dans ce cas. Considérons, en effet, la composante $\mathcal{L}_x$ du moment cinétique classique :

$$\mathcal{L}_x = yp_z - zp_y \tag{B-1}$$

Aux variables de position y et z nous associons les observables Y et Z, aux variables d'impulsion p_y et p_z les observables P_y et P_z. Bien que la formule (B-1) fasse intervenir des produits de deux variables classiques, il n'y a aucune précaution à prendre lorsqu'on les remplace par les observables correspondantes, parce que Y et P_z commutent, de même que Z et P_y [voir les relations de commutation canoniques (E-30) du Chapitre II]. On n'a donc pas besoin de symétriser l'expression (B-1) pour obtenir l'opérateur L_x :

$$L_x = YP_z - ZP_y \tag{B-2}$$

Pour la même raison (Y et P_z commutent, de même que Z et P_y), l'opérateur ainsi obtenu est bien hermitique.

On trouve de la même façon les opérateurs L_x et L_y correspondant aux composantes $\mathscr{L}_y$ et $\mathscr{L}_z$ du moment cinétique classique, ce qui permet d'écrire :

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P} \tag{B-3}$$

Connaissant les relations de commutation canoniques des observables de position $\mathbf{R}$ et d'impulsion $\mathbf{P}$, on peut facilement calculer les commutateurs des opérateurs L_x, L_y et L_z entre eux.

Cherchons par exemple $[L_x, L_y]$:

$$\begin{aligned}[L_x, L_y] &= [YP_z - ZP_y, ZP_x - XP_z] \\ &= [YP_z, ZP_x] + [ZP_y, XP_z] \end{aligned} \tag{B-4}$$

1. L'origine profonde de ces relations de commutation est en effet purement géométrique. Nous discutons en détail ce point dans le Complément B_{VI}, où l'on établit le lien étroit qui existe entre le moment cinétique d'un système par rapport à un point O et les *rotations géométriques* de ce système autour de O.

car YP_z commute avec XP_z et ZP_y avec ZP_x. Nous avons alors :

$$\begin{aligned}[L_x, L_y] &= Y[P_z, Z]P_x + X[Z, P_z]P_y \\ &= -i\hbar Y P_x + i\hbar X P_y \\ &= i\hbar L_z\end{aligned} \tag{B-5}$$

Des calculs analogues donnent les deux autres commutateurs, et l'on obtient finalement :

$$\begin{aligned}[L_x, L_y] &= i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y\end{aligned} \tag{B-6}$$

Nous avons ainsi établi les relations de commutation entre les composantes du moment cinétique d'une particule sans spin.

Ce résultat se généralise immédiatement à un système de N particules sans spin. Le moment cinétique total d'un tel système est en effet en mécanique quantique :

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{L}_i \tag{B-7}$$

avec :

$$\mathbf{L}_i = \mathbf{R}_i \times \mathbf{P}_i \tag{B-8}$$

Or chacun des moments cinétiques individuels $\mathbf{L}_i$ vérifie les relations de commutation (B-6) et commute avec $\mathbf{L}_j$ lorsque j est différent de i (opérateurs agissant dans des espaces d'états de particules différentes) ; on voit alors facilement que les relations (B-6) restent valables pour le moment cinétique total $\mathbf{L}$.

B-2. Généralisation : définition d'un moment cinétique

Les trois opérateurs associés aux composantes d'un moment cinétique classique quelconque satisfont donc aux relations de commutation (B-6). On peut d'ailleurs montrer (*cf.* Complément $\mathrm{B_{VI}}$) que ces relations ont leur origine profonde dans les propriétés géométriques des rotations dans l'espace à trois dimensions. C'est pourquoi, adoptant un point de vue plus général, nous appellerons moment cinétique $\mathbf{J}$ tout ensemble de trois observables J_x, J_y, J_z vérifiant :

$$\boxed{\begin{aligned}[J_x, J_y] &= i\hbar J_z \\ [J_y, J_z] &= i\hbar J_x \\ [J_z, J_x] &= i\hbar J_y\end{aligned}} \tag{B-9}$$

Introduisons alors l'opérateur :

$$\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \tag{B-10}$$

carré scalaire du moment cinétique **J**. Cet opérateur est hermitique, puisque J_x, J_y et J_z le sont. Nous admettrons que c'est une observable. $\mathbf{J}^2$ commute avec les trois composantes de **J** :

$$\boxed{[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}] = \mathbf{0}} \tag{B-11}$$

En effet, effectuons par exemple le calcul pour J_x :

$$\begin{aligned} \left[\mathbf{J}^2, J_x\right] &= \left[J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, J_x\right] \\ &= \left[J_y^2, J_x\right] + \left[J_z^2, J_x\right] \end{aligned} \tag{B-12}$$

car J_x commute évidemment avec lui-même, et donc avec son carré. Les deux derniers commutateurs s'obtiennent facilement à partir de (B-9) :

$$\begin{aligned} \left[J_y^2, J_x\right] &= J_y\left[J_y, J_x\right] + \left[J_y, J_x\right]J_y \\ &= -i\hbar J_y J_z - i\hbar J_z J_y \end{aligned} \tag{B-13a}$$

$$\begin{aligned} \left[J_z^2, J_x\right] &= J_z\left[J_z, J_x\right] + \left[J_z, J_x\right]J_z \\ &= i\hbar J_z J_y + i\hbar J_y J_z \end{aligned} \tag{B-13b}$$

La somme de ces deux commutateurs, qui intervient dans (B-12), est bien nulle.

La théorie du moment cinétique en mécanique quantique est entièrement fondée sur les relations de commutation (B-9). Remarquons déjà que ces relations impliquent qu'il est impossible de mesurer simultanément les trois composantes d'un moment cinétique ; par contre, $\mathbf{J}^2$ et une composante quelconque de **J** sont compatibles.

B-3. Position du problème

Reprenons l'exemple d'une particule sans spin plongée dans un potentiel central, que nous avons cité dans l'introduction. Nous verrons au Chapitre VII que, dans ce cas, les trois composantes du moment cinétique **L** de la particule commutent avec l'hamiltonien H ; il en est alors de même, évidemment, de l'opérateur $\mathbf{L}^2$. Nous disposons donc de quatre constantes du mouvement : $\mathbf{L}^2$, L_x, L_y, L_z. Mais ces quatre opérateurs ne commutent pas tous entre eux ; pour former avec H un ensemble d'observables qui commutent, on peut seulement prendre $\mathbf{L}^2$ et l'un des trois autres opérateurs, par exemple L_z. Pour une particule soumise à un potentiel central, on pourra donc chercher les états propres de l'hamiltonien H qui sont également vecteurs propres de $\mathbf{L}^2$ et L_z, sans restreindre la généralité du problème ; mais il est impossible d'obtenir une base de l'espace des états constituée de vecteurs propres communs aux trois composantes de **L**, puisque ces trois observables ne commutent pas.

La situation est la même dans le cas général : les composantes d'un moment cinétique **J** quelconque ne commutant pas, on ne peut pas les diagonaliser simultanément. Nous chercherons donc le système de vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z, observables correspondant au carré du module du moment cinétique et à sa composante suivant l'axe Oz.

C. Théorie générale du moment cinétique

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer dans le cas général le spectre de $\mathbf{J}^2$ et J_z , puis étudier leurs vecteurs propres communs. Les raisonnements seront très analogues à ceux que nous avons développés au Chapitre V pour l'oscillateur harmonique.

C-1. Définitions et notations

C-1-a. Les opérateurs J_+ et J_-

Au lieu d'utiliser les composantes J_x et J_y du moment cinétique $\mathbf{J}$, il est plus commode d'introduire les combinaisons linéaires suivantes :

$$\boxed{\begin{aligned} J_+ &= J_x + iJ_y \\ J_- &= J_x - iJ_y \end{aligned}} \tag{C-1}$$

Comme les opérateurs a et $a^\dagger$ de l'oscillateur harmonique, J_+ et J_- ne sont pas hermitiques, mais sont adjoints l'un de l'autre.

Dans la suite de ce paragraphe, nous utiliserons uniquement les opérateurs J_+, J_-, J_z et $\mathbf{J}^2$. Il est facile, à partir de (B-9) et (B-11), de montrer que ces opérateurs vérifient les relations de commutation :

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+ \tag{C-2}$$

$$[J_z, J_-] = -\hbar J_- \tag{C-3}$$

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z \tag{C-4}$$

$$[\mathbf{J}^2, J_+] = [\mathbf{J}^2, J_-] = [\mathbf{J}^2, J_z] = 0 \tag{C-5}$$

Calculons les produits J_+J_- et J_-J_+. Il vient :

$$\begin{aligned} J_+J_- &= (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) \\ &= J_x^2 + J_y^2 - i[J_x, J_y] \\ &= J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z \end{aligned} \tag{C-6a}$$

$$\begin{aligned} J_-J_+ &= (J_x - iJ_y)(J_x + iJ_y) \\ &= J_x^2 + J_y^2 + i[J_x, J_y] \\ &= J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z \end{aligned} \tag{C-6b}$$

D'après la définition (B-10) de l'opérateur $\mathbf{J}^2$, on peut écrire ces expressions sous la forme :

$$J_+J_- = \mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z \tag{C-7a}$$

$$J_-J_+ = \mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z \tag{C-7b}$$

En additionnant membre à membre les égalités (C-7), on obtient :

$$\mathbf{J}^2 = \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) + J_z^2 \tag{C-8}$$

C-1-b. Notation pour les valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z

$\mathbf{J}^2$ est, d'après (B-10), la somme des carrés de trois opérateurs hermitiques. Par conséquent, quel que soit le ket $|\psi\rangle$, l'élément de matrice $\langle\psi|\mathbf{J}^2|\psi\rangle$ est positif ou nul :

$$\begin{aligned}\langle\psi|\mathbf{J}^2|\psi\rangle &= \langle\psi|J_x^2|\psi\rangle + \langle\psi|J_y^2|\psi\rangle + \langle\psi|J_z^2|\psi\rangle \\ &= ||J_x|\psi\rangle||^2 + ||J_y|\psi\rangle||^2 + ||J_z|\psi\rangle||^2 \geq 0\end{aligned} \tag{C-9}$$

Remarquons que cette propriété est satisfaisante physiquement, puisque $\mathbf{J}^2$ correspond au carré du module du moment cinétique $\mathbf{J}$. On en déduit en particulier que *toutes les valeurs propres de* $\mathbf{J}^2$ *sont positives ou nulles ;* en effet, si $|\psi\rangle$ est vecteur propre de $\mathbf{J}^2$, $\langle\psi|\mathbf{J}^2|\psi\rangle$ est le produit de la valeur propre correspondante par le carré de la norme de $|\psi\rangle$, qui est toujours positif.

Nous écrirons les valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ sous la forme $j(j+1)\hbar^2$, avec la *convention* :

$$j \geq 0 \tag{C-10}$$

L'introduction de cette notation est destinée à simplifier les raisonnements qui vont suivre, mais ne préjuge en rien de leur résultat. En effet, comme $\mathbf{J}$ a les dimensions de $\hbar$, une valeur propre quelconque de $\mathbf{J}^2$ est de la forme $\lambda\hbar^2$, où λ est un nombre réel sans dimension. Nous venons de voir que λ est forcément positif ou nul ; on peut alors montrer facilement que l'équation du second degré en j :

$$j(j+1) = \lambda \tag{C-11}$$

a toujours une racine positive ou nulle et une seule. Donc, si l'on impose la condition (C-10), la donnée de λ détermine j de façon unique ; une valeur propre de $\mathbf{J}^2$, a priori quelconque, peut être écrite $j(j+1)\hbar^2$, avec j positif ou nul.

Quant aux valeurs propres de J_z , qui ont les mêmes dimensions que $\hbar$, elles sont traditionnellement notées $m\hbar$, où m est un nombre sans dimension.

C-1-c. Equations aux valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z

Nous repèrerons les vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z par les indices j et m, qui caractérisent les valeurs propres associées. Toutefois, $\mathbf{J}^2$ et J_z ne constituent pas en général un E.C.O.C. (voir par exemple le § A du Chapitre VII), et il est nécessaire d'introduire un troisième indice, qui permet de distinguer les différents vecteurs propres correspondant aux mêmes valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ de $\mathbf{J}^2$ et J_z (ce point sera précisé au § C-3-a ci-dessous) ; nous noterons cet indice k (ce qui n'implique pas forcément qu'il s'agisse toujours d'un indice discret).

Nous cherchons donc à résoudre les équations aux valeurs propres simultanées :

$$\begin{aligned}\mathbf{J}^2|k,j,m\rangle &= j(j+1)\hbar^2|k,j,m\rangle \\ J_z|k,j,m\rangle &= m\hbar|k,j,m\rangle\end{aligned} \tag{C-12}$$

C-2. Valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z

Comme dans le § B-2 du Chapitre V, nous commençons par démontrer trois lemmes, qui nous permettront ensuite de déterminer le spectre de $\mathbf{J}^2$ et J_z.

C-2-a. Lemmes

α. Lemme I (Propriétés des valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z)

Si $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ sont les valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z associées au même vecteur propre $|k,j,m\rangle$, alors j et m satisfont aux inégalités :

$$-j \leq m \leq j \tag{C-13}$$

Considérons en effet les vecteurs $J_+|k,j,m\rangle$ et $J_-|k,j,m\rangle$, et écrivons que le carré de leur norme est positif ou nul :

$$||J_+|k,j,m\rangle||^2 = \langle k,j,m|J_-J_+|k,j,m\rangle \geq 0 \tag{C-14a}$$

$$||J_-|k,j,m\rangle||^2 = \langle k,j,m|J_+J_-|k,j,m\rangle \geq 0 \tag{C-14b}$$

Pour calculer les premiers membres de ces inégalités, on peut utiliser les formules (C-7). Il vient (si l'on suppose $|k,j,m\rangle$ normé) :

$$\begin{aligned}\langle k,j,m|J_-J_+|k,j,m\rangle &= \langle k,j,m|(\mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z)|k,j,m\rangle \\ &= j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 \qquad \text{(C-15a)}\\ \langle k,j,m|J_+J_-|k,j,m\rangle &= \langle k,j,m|(\mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z)|k,j,m\rangle \\ &= j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2 \qquad \text{(C-15b)}\end{aligned}$$

Les inégalités (C-14) deviennent donc :

$$j(j+1) - m(m+1) = (j-m)(j+m+1) \geq 0 \tag{C-16a}$$

$$j(j+1) - m(m-1) = (j-m+1)(j+m) \geq 0 \tag{C-16b}$$

soit :

$$-(j+1) \leq m \leq j \tag{C-17a}$$

$$-j \leq m \leq j+1 \tag{C-17b}$$

Les deux conditions précédentes ne sont simultanément vérifiées que si m satisfait aux inégalités (C-13).

β. Lemme II (Propriétés du vecteur $J_-|k,j,m\rangle$)

Soit $|k,j,m\rangle$ un vecteur propre de $\mathbf{J}^2$ et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$.

(*i*) Si $m = -j$, alors $J_-|k,j,-j\rangle = 0$.

(*ii*) Si $m > -j$, alors $J_-|k,j,m\rangle$ est un vecteur propre non nul de $\mathbf{J}^2$ et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m-1)\hbar$.

Démonstration :

(*i*) D'après (C-15b), le carré de la norme de $J_-|k,j,m\rangle$ est égal à $\hbar^2[j(j+1) - m(m-1)]$ et s'annule donc pour $m = -j$. Comme la norme d'un vecteur s'annule si et seulement si ce vecteur est nul, on en conclut que tous les vecteurs $J_-|k,j,-j\rangle$ sont nuls :

$$m = -j \Longrightarrow J_-|k,j,-j\rangle = 0 \tag{C-18}$$

Il est d'ailleurs facile d'établir la réciproque de (C-18) :

$$J_-|k,j,m\rangle = 0 \Longrightarrow m = -j \tag{C-19}$$

En faisant agir J_+ sur les deux membres de l'équation figurant en (C-19) et en utilisant (C-7a), on obtient en effet :

$$\hbar^2[j(j+1) - m^2 + m]|k,j,m\rangle = \hbar^2(j+m)(j-m+1)|k,j,m\rangle = 0 \tag{C-20}$$

Compte tenu de (C-13), (C-20) n'a qu'une solution, $m = -j$.

(ii) Supposons maintenant m strictement supérieur à $-j$. D'après (C-15b), $J_-|k,j,m\rangle$ est alors un vecteur non nul puisque le carré de sa norme est différent de zéro.

Montrons que c'est un vecteur propre de $\mathbf{J}^2$ et J_z. Les opérateurs J_- et $\mathbf{J}^2$ commutent ; par conséquent :

$$[\mathbf{J}^2, J_-]|k,j,m\rangle = 0 \tag{C-21}$$

ce qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\mathbf{J}^2 J_-|k,j,m\rangle &= J_-\mathbf{J}^2|k,j,m\rangle \\ &= j(j+1)\hbar^2 J_-|k,j,m\rangle\end{aligned} \tag{C-22}$$

Cette égalité exprime que $J_-|k,j,m\rangle$ est vecteur propre de $\mathbf{J}^2$ avec la valeur propre $j(j+1)\hbar^2$.

Appliquons d'autre part l'égalité opératorielle (C-3) à $|k,j,m\rangle$:

$$[J_z, J_-]|k,j,m\rangle = -\hbar J_-|k,j,m\rangle \tag{C-23}$$

soit :

$$\begin{aligned}J_z J_-|k,j,m\rangle &= J_- J_z|k,j,m\rangle - \hbar J_-|k,j,m\rangle \\ &= m\hbar\, J_-|k,j,m\rangle - \hbar J_-|k,j,m\rangle \\ &= (m-1)\hbar J_-|k,j,m\rangle\end{aligned} \tag{C-24}$$

$J_-|k,j,m\rangle$ est donc vecteur propre de J_z avec la valeur propre $(m-1)\hbar$.

γ. *Lemme III (Propriétés du vecteur $J_+|k,j,m\rangle$)*

Soit $|k,j,m\rangle$ un vecteur propre de $\mathbf{J}^2$ et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$.

(i) Si $m = j$, alors $J_+|k,j,j\rangle = 0$.

(ii) Si $m < j$, alors $J_+|k,j,m\rangle$ est un vecteur propre non nul de $\mathbf{J}^2$ et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m+1)\hbar$.

Démonstration :

(i) Le raisonnement est semblable au précédent (§ C-2-a-β). D'après (C-14a), le carré de la norme de $J_+|k,j,m\rangle$ est nul si $m = j$. Donc :

$$m = j \Longrightarrow J_+|k,j,j\rangle = 0 \tag{C-25}$$

On démontrerait de même la réciproque :

$$J_+|k,j,m\rangle = 0 \Leftrightarrow m = j \tag{C-26}$$

(*ii*) Si $m < j$, un raisonnement analogue à celui du § C-2-a-β-*ii* donne, à partir des formules (C-5) et (C-2) :

$$\mathbf{J}^2 J_+|k,j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2 J_+|k,j,m\rangle \tag{C-27}$$

$$J_z J_+|k,j,m\rangle = (m+1)\hbar J_+|k,j,m\rangle \tag{C-28}$$

C-2-b. Détermination du spectre de $\mathbf{J}^2$ et J_z

Nous allons montrer maintenant que les trois lemmes précédents permettent de déterminer les valeurs possibles de j et m.

Soit $|k,j,m\rangle$ un vecteur propre non nul de $\mathbf{J}^2$ et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$. D'après le lemme *I* précédent, $-j \leq m \leq j$. Il existe donc sûrement un entier positif ou nul p tel que :

$$-j \leq m - p < -j + 1 \tag{C-29}$$

Considérons alors la suite de vecteurs :

$$|k,j,m\rangle, \quad J_-|k,j,m\rangle, \quad ..., \quad (J_-)^p|k,j,m\rangle \tag{C-30}$$

D'après le lemme *II*, chacun des vecteurs $(J_-)^n|k,j,m\rangle$ de cette suite $(n = 0, 1, \ldots, p)$ est un vecteur propre non nul de $\mathbf{J}^2$ et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m-n)\hbar$.

La démonstration se fait de proche en proche : par hypothèse, $|k,j,m\rangle$ est non nul et correspond aux valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$; $(J_-)^n|k,j,m\rangle$ s'obtient par action de J_- sur $(J_-)^{n-1}|k,j,m\rangle$ qui est vecteur propre de $\mathbf{J}^2$ et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m-n+1)\hbar$; cette dernière valeur propre est strictement supérieure à $-j$ puisque, d'après (C-29) :

$$m - n + 1 \geq m - p + 1 \geq -j + 1 \tag{C-31}$$

Il s'ensuit d'après le point (*ii*) du lemme *II* que $(J_-)^n|k,j,m\rangle$ est vecteur propre non nul de $\mathbf{J}^2$ et J_z , les valeurs propres correspondantes étant : $j(j+1)^2$ et $(m-n)\hbar$.

Faisons maintenant agir J_- sur $(J_-)\,|k,j,m\rangle$. Supposons d'abord que la valeur propre $(m-p)\hbar$ de J_z associée à $(J_-)^p|k,j,m\rangle$ soit strictement supérieure à $-j\hbar$, c'est-à-dire que :

$$m - p > -j \tag{C-32}$$

D'après le point (*ii*) du lemme *II*, $J_-(J_-)^p|k,j,m\rangle$ est alors non nul et correspond aux valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m-p-1)\hbar$, ce qui est en contradiction avec le lemme *I*, puisque d'après (C-29) :

$$m - p - 1 < -j \tag{C-33}$$

Il faut donc nécessairement que $m - p$ soit égal à $-j$. Dans ce cas, en effet, le ket $(J_-)^p|k,j,m\rangle$ correspond à la valeur propre $-j$ de J_z de sorte que, d'après le

point (i) du lemme *II*, $J_-(J_-)^p|k,j,m\rangle$ est nul ; la suite des vecteurs (C-30) obtenue par action répétée de J_- sur $|k,j,m\rangle$ est donc limitée et il n'y a plus de contradiction avec le lemme *I*.

Nous venons donc de montrer qu'il existe un entier p, positif ou nul, tel que :

$$m - p = -j \tag{C-34}$$

Un raisonnement tout à fait analogue au précédent permettrait de montrer à partir du lemme *III* qu'il existe un entier q, positif ou nul, tel que :

$$m + q = j \tag{C-35}$$

car la suite de vecteurs :

$$|k,j,m\rangle, J_+|k,j,m\rangle, ..., (J_+^q|k,j,m\rangle \tag{C-36}$$

doit être limitée pour qu'il n'y ait pas de contradiction avec le lemme *I*.

En combinant (C-34) et (C-35), on obtient :

$$p + q = 2j \tag{C-37}$$

j est donc égal à un entier positif ou nul divisé par 2. Il s'ensuit que j est nécessairement entier ou demi-entier [2]. D'autre part, s'il existe un vecteur $|k,j,m\rangle$ non nul, tous les vecteurs des suites (C-30) et (C-36) sont également non nuls, et vecteurs propres de $\mathbf{J}^2$ avec la valeur propre $j(j+1)\hbar^2$ ainsi que de J_z avec les valeurs propres :

$$-j\hbar,\ (-j+1)\hbar,\ (-j+2)\hbar,\ (j-2)\hbar,\ (j-1)\hbar,\ j\hbar \tag{C-38}$$

Nous pouvons résumer les résultats obtenus de la manière suivante :

Soit $\mathbf{J}$ un moment cinétique quelconque, obéissant aux relations de commutation (B-9). Si $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ désignent les valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z, alors :

– les seules valeurs possibles pour j sont les nombres entiers ou demi-entiers positifs ou nuls, c'est-à-dire : 0, 1/2, 1, 3/2, 2, ... (ces valeurs sont les seules possibles, mais elles ne sont pas nécessairement toutes réalisées pour tous les moments cinétiques).
– pour une valeur fixée de j, les seules valeurs possibles pour m sont les $(2j+1)$ nombres : $-j, -j+1, ..., j-1, j$; m est donc entier si j est entier, demi-entier si j est demi-entier ; les valeurs précédentes de m sont effectivement toutes réalisées dès que l'une d'entre elles l'est.

C-3. Représentations "standard" $\{|k,j,m\rangle\}$

Etudions maintenant les vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z , dont l'ensemble forme une base de l'espace des états, puisque $\mathbf{J}^2$ et J_z sont par hypothèse des observables.

2. On dit traditionnellement qu'un nombre est "demi-entier " lorsqu'il est égal à un entier impair divisé par 2.

C-3-a. Les états de base

Considérons un moment cinétique $\mathbf{J}$, qui agit dans un espace d'états $\mathcal{E}$. Nous allons montrer comment on peut construire, dans $\mathcal{E}$, une base orthonormée constituée de vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z.

Prenons un couple de valeurs propres, $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$, effectivement réalisées dans le cas particulier envisagé. L'ensemble des vecteurs propres associés à ce couple de valeurs propres forme un sous-espace vectoriel de $\mathcal{E}$ que nous désignerons par $\mathcal{E}(j,m)$; la dimension $g(j,m)$ de ce sous-espace est a priori supérieure à 1, car $\mathbf{J}^2$ et J_z ne constituent pas en général un E.C.O.C. Choisissons, dans $\mathcal{E}(j,m)$, une base orthonormée quelconque $\{|k,j,m\rangle; k=1,2,...,g(j,m)\}$.

Si m est différent de j, il existe nécessairement un autre sous-espace $\mathcal{E}(j,m+1)$ de $\mathcal{E}$ constitué des vecteurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z associés aux valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m+1)\hbar$. De même, si m est différent de $-j$, il existe un sous-espace $\mathcal{E}(j,m-1)$. Nous allons construire, dans le cas où m est différent de j et de $-j$, une base orthonormée dans $\mathcal{E}(j,m+1)$ et dans $\mathcal{E}(j,m-1)$, à partir de celle que nous avons choisie dans $\mathcal{E}(j,m)$.

Montrons tout d'abord que, si k_1 et k_2 sont différents, $J_+|k_1,j,m\rangle$ et $J_+|k_2,j,m\rangle$ sont orthogonaux, ainsi que $J_-|k_1,j,m\rangle$ et $J_-|k_2,j,m\rangle$. On peut en effet calculer le produit scalaire de $J_\pm|k_1,j,m\rangle$ par $J_\pm|k_2,j,m\rangle$ en utilisant les formules (C-7) :

$$\begin{aligned}\langle k_2,j,m|J_\mp J_\pm|k_1,j,m\rangle &= \langle k_2,j,m|(\mathbf{J}^2 - J_z^2 \mp \hbar J_z)|k_1,j,m\rangle \\ &= [j(j+1)-m(m\pm 1)]\hbar^2\langle k_2,j,m|k_1,j,m\rangle \qquad \text{(C-39)}\end{aligned}$$

Ces produits scalaires sont donc nuls si $k_1 \neq k_2$, puisque la base de $\mathcal{E}(j,m)$ est orthonormée ; si $k_1 = k_2$, le carré de la norme de $J_\pm|k_1,j,m\rangle$ vaut :

$$[j(j+1)-m(m\pm 1)]\hbar^2$$

Considérons alors l'ensemble des $g(j,m)$ vecteurs définis par :

$$|k,j,m+1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}}J_+|k,j,m\rangle \qquad \text{(C-40)}$$

Ces vecteurs sont orthonormés d'après ce que nous venons de démontrer. De plus, ils constituent une base dans $\mathcal{E}(j,m+1)$. En effet, supposons qu'il existe, dans $\mathcal{E}(j,m+1)$, un vecteur $|\alpha,j,m+1\rangle$ orthogonal à tous les $|k,j,m+1\rangle$ obtenus à partir de (C-40). Le vecteur $J_-|\alpha,j,m+1\rangle$ ne serait pas nul puisque $(m+1)$ ne peut pas être égal à $-j$; il appartiendrait à $\mathcal{E}(j,m)$, et serait orthogonal à tous les vecteurs $J_-|k,j,m+1\rangle$; or, d'après (C-40), $J_-|k,j,m+1\rangle$ est proportionnel à $J_-J_+|k,j,m\rangle$ c'est-à-dire à $|k,j,m\rangle$ [formule (C-7b)] ; donc $J_-|\alpha,j,m+1\rangle$ serait un vecteur non nul de $\mathcal{E}(j,m)$ orthogonal à tous les vecteurs de la base $|k,j,m\rangle$, ce qui est impossible. Par conséquent, l'ensemble des vecteurs (C-40) constitue une base dans $\mathcal{E}(j,m+1)$.

On montrerait, par un raisonnement en tous points semblable au précédent, que les vecteurs $|k,j,m-1\rangle$ définis par :

$$|k,j,m-1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}}J_-|k,j,m\rangle \qquad \text{(C-41)}$$

forment une base orthonormée dans $\mathcal{E}(j,m-1)$.

On voit en particulier que la dimension des deux sous-espaces $\mathcal{E}(j,m+1)$ et $\mathcal{E}(j,m-1)$ est égale à celle de $\mathcal{E}(j,m)$. Autrement dit, cette dimension[3] est indépendante de m :

$$g(j,m+1) = g(j,m-1) = g(j,m) = g(j) \tag{C-42}$$

On procède alors de la manière suivante. Pour chaque valeur de j effectivement réalisée dans le problème étudié, on prend un des sous-espaces associés à cette valeur de j, par exemple $\mathcal{E}(j,j)$ qui correspond à $m = j$. On choisit dans ce sous-espace une base orthonormée quelconque $\{|k,j,j,\rangle\ ; k = 1,2,...,g(j)\}$. On convient ensuite de construire de proche en proche, grâce à la formule (C-41), la base à laquelle sera rapporté chacun des $2j$ autres sous-espaces $\mathcal{E}(j,m)$: les flèches du tableau (VI-1) schématisent la méthode utilisée. En traitant ainsi toutes les valeurs de j réalisées dans le problème, on aboutit à ce que l'on appelle une *base standard* de l'espace des états $\mathcal{E}$. Les relations d'orthonormalisation et de fermeture s'écrivent pour une telle base :

$$\langle k,j,m|k',j',m'\rangle = \delta_{kk'}\ \delta_{jj'}\ \delta_{mm'} \tag{C-43a}$$

$$\sum_j \sum_{m=-j}^{+j} \sum_{k=1}^{g(j)} |k,j,m\rangle\langle k,j,m| = 1 \tag{C-43b}$$

Remarques:

(i) L'utilisation de la formule (C-41) implique en particulier un choix de phases : on convient que les vecteurs de base dans $\mathcal{E}(j,m-1)$ sont proportionnels, avec un coefficient réel et positif, aux vecteurs obtenus par application de J_- à la base de $\mathcal{E}(j,m)$.

(ii) Les formules (C-40) et (C-41) sont compatibles. En effet, si l'on applique J_+ aux deux membres de (C-41) et que l'on tient compte de la formule (C-7a), on retrouve (C-40) [avec m remplacé par $(m-1)$]. Cela signifie en particulier que l'on n'est pas obligé de partir, comme nous l'avons fait, de la valeur maximale $m = j$ et de la seule formule (C-41) pour construire les bases des sous-espaces $\mathcal{E}(j,m)$ correspondant à une valeur donnée de j.

Dans la plupart des cas, pour définir une base standard, on utilise des observables $A, B, ...$ commutant[4] avec les trois composantes de $\mathbf{J}$ et formant un E.C.O.C. avec $\mathbf{J}^2$ et J_z (nous en verrons un exemple concret au § A du Chapitre VII) :

$$[A,\mathbf{J}] = [B,\mathbf{J}] = \ldots = \mathbf{0} \tag{C-44}$$

3. Si cette dimension est infinie, il faut interpréter le résultat de la façon suivante : il y a correspondance biunivoque entre les vecteurs de base de deux sous-espaces correspondant à la même valeur de j.

4. Un opérateur qui commute avec les trois composantes du moment cinétique total d'un système physique est dit "scalaire" (*cf.* Complément B_{VI}).

$$
\begin{array}{c}
\overbrace{k=1 \quad , \quad k=2 \quad , \; \ldots \; , \quad g(j)}^{g(j) \text{ valeurs différentes de } k}
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{c}
(2j+1) \\ \text{espaces} \\ \mathcal{E}(j,m)
\end{array}
\left\{
\begin{array}{c}
\mathcal{E}(j, m=j) \\ \Downarrow J_- \\ \mathcal{E}(j, m=j-1) \\ \Downarrow J_- \\ \vdots \\ \mathcal{E}(j,m) \\ \Downarrow J_- \\ \vdots \\ \mathcal{E}(j,-j)
\end{array}
\right.
\quad
\boxed{
\begin{array}{ccc}
|1,j,j\rangle & |2,j,j\rangle \ldots & |g(j),j,j\rangle \\
\Downarrow J_- & \Downarrow J_- & \Downarrow J_- \\
|1,j,j-1\rangle & |2,j,j-1\rangle \ldots & |g(j),j,j-1\rangle \\
\Downarrow J_- & \Downarrow J_- & \Downarrow J_- \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
|1,j,m\rangle & |2,j,m\rangle \ldots & |g(j),j,m\rangle \\
\Downarrow J_- & \Downarrow J_- & \Downarrow J_- \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
|1,j,-j\rangle & |2,j,-j\rangle \ldots & |g(j),j,-j\rangle
\end{array}
}
$$

$$
\underbrace{\mathcal{E}(k=1,j) \quad \mathcal{E}(k=2,j) \; , \ldots , \; \mathcal{E}(k=g(j),j)}_{g(j) \text{ espaces } \mathcal{E}(k,j)}
$$

Tableau VI-1 : Représentation schématique de la construction des $(2j+1)\ g(j)$ *vecteurs d'une "base standard" associés à une valeur fixée de* j *; à partir de chacun des* $g(j)$ *vecteurs* $|k,j,j\rangle$ *de la première ligne, on construit par action répétée de* J_- *les* $(2j+1)$ *vecteurs d'une même colonne.*

Chaque sous-espace $\mathcal{E}(j,m)$ *est engendré par les* $g(j)$ *vecteurs situés sur une même ligne. Au contraire, pour engendrer un sous-espace* $\mathcal{E}(k,j)$*, il faut regrouper les* $(2j+1)$ *vecteurs d'une même colonne.*

Pour simplifier, nous supposerons qu'il suffit d'une seule de ces observables A pour faire un E.C.O.C. avec $\mathbf{J}^2$ et J_z. Dans ces conditions, chacun des sous-espaces $\mathcal{E}(j,m)$ définis plus haut est globalement invariant sous l'action de A : si $|\psi_{j,m}\rangle$ est un vecteur quelconque de $\mathcal{E}(j,m)$, $A|\psi_{j,m}\rangle$ est encore, d'après (C-44), vecteur propre de $\mathbf{J}^2$ et J_z :

$$
\begin{aligned}
&\mathbf{J}^2 A|\psi_{j,m}\rangle = A\,\mathbf{J}^2|\psi_{j,m}\rangle = j(j+1)\hbar^2\ A|\psi_{j,m}\rangle \\
&J_z A|\psi_{j,m}\rangle = A\,J_z|\psi_{j,m}\rangle = m\hbar\ A|\psi_{j,m}\rangle
\end{aligned}
\tag{C-45}
$$

avec les mêmes valeurs propres que $|\psi_{j,m}\rangle$ lui-même ; $A|\psi_{j,m}\rangle$ appartient donc aussi à $\mathcal{E}(j,m)$. Si nous choisissons alors une valeur de j, nous pouvons diagonaliser A à l'intérieur du sous-espace $\mathcal{E}(j,j)$ correspondant ; désignons par $a_{k,j}$ les diverses valeurs propres ainsi trouvées : l'indice j rappelle dans quel espace $\mathcal{E}(j,j)$ elles ont été obtenues, et l'indice k (supposé discret pour simplifier) permet de les distinguer. A chaque valeur propre $a_{k,j}$ est associé un seul vecteur (noté $|k,j,j\rangle$) de $\mathcal{E}(j,j)$, car A, $\mathbf{J}^2$ et J_z forment par hypothèse un

E.C.O.C. :

$$A|k, j, j\rangle = a_{k,j}\,|k, j, j\rangle \tag{C-46}$$

L'ensemble $\{|k, j, j\rangle j$; fixé ; $k = 1, 2, ..., g(j)\}$ constitue dans $\mathcal{E}(j, j)$ une base orthonormée, à partir de laquelle, par la méthode décrite ci-dessus, on construit une base dans les autres sous-espaces $\mathcal{E}(j, j)$ relatifs à la valeur de j considérée. En appliquant ce procédé successivement pour toutes les valeurs de j, on aboutit à une base "standard " $\{|k, j, m\rangle\}$ de l'espace des états, dont tous les vecteurs sont états propres, non seulement de $\mathbf{J}^2$ et J_z, mais aussi de A :

$$A|k, j, m\rangle = a_{k,j}\,|k, j, m\rangle \tag{C-47}$$

En effet, si l'hypothèse (C-44) est vérifiée, A commute avec J_-, ce qui entraîne que $J_-|k, j, j\rangle$, c'est-à-dire $|k, j, j-1\rangle$, est vecteur propre de A avec la même valeur propre que $|k, j, j\rangle$:

$$AJ_-|k, j, j\rangle = J_-A|k, j, j\rangle = a_{k,j}\,J_-|k, j, j\rangle \tag{C-48}$$

En répétant ce raisonnement, on démontre aisément l'égalité (C-47).

Remarques:

(i) Une observable qui commute avec $\mathbf{J}^2$ et J_z ne commute pas forcément avec J_x et J_y (J_z lui-même en est un exemple). Par conséquent, il ne devrait pas être nécessaire, pour former un E.C.O.C. avec $\mathbf{J}^2$ et J_z , de prendre des observables commutant avec les trois composantes de $\mathbf{J}$ comme en (C-44). Cependant, si A ne commutait pas avec J_+ et J_- (c'est-à-dire avec J_x et J_y), $J_\pm|k, j, m\rangle$ ne serait pas forcément vecteur propre de A avec la même valeur propre que $|k, j, m\rangle$.

(ii) Le spectre de A est le même dans tous les sous-espaces $\mathcal{E}(j, m)$ associés à la même valeur de j. Cependant, les valeurs propres $a_{k,j}$ dépendent en général de j (ce point apparaîtra sur des exemples concrets, aux §§ A et C du Chapitre VII).

C-3-b. Les espaces $\mathcal{E}(k, j)$

Dans le paragraphe précédent, nous avons introduit une "base standard" de l'espace des états en construisant, à partir d'une base choisie dans le sous-espace $\mathcal{E}(j, m = j)$, une base de $\mathcal{E}(j, m = j-1)$, puis de $\mathcal{E}(j, m = j-2)$,..., $\mathcal{E}(j, m)$, etc. L'espace des états peut être considéré comme la somme directe de tous les sous-espaces orthogonaux $\mathcal{E}(j, m)$, où m varie par sauts entiers de $-j$ à $+j$ et où j prend toutes les valeurs effectivement réalisées dans le problème étudié ; on entend par là qu'un vecteur quelconque de $\mathcal{E}$ peut être décomposé de façon unique en une somme de vecteurs dont chacun appartient à un sous-espace $\mathcal{E}(j, m)$ déterminé.

Toutefois, l'utilisation des sous-espaces $\mathcal{E}(j, m)$ présente certains inconvénients. Tout d'abord, leur dimension $g(j)$ n'est pas connue a priori et dépend du système physique considéré ; de plus, les sous-espaces $\mathcal{E}(j, m)$ ne sont pas invariants sous l'action de $\mathbf{J}$ puisque, par construction même des vecteurs $|k, j, m\rangle$, J_+ et J_- ont des éléments de matrice non nuls entre des vecteurs de $\mathcal{E}(j, m)$ et de $\mathcal{E}(j, m \pm 1)$.

Aussi allons-nous introduire d'autres sous-espaces de $\mathcal{E}$, les espaces $\mathcal{E}(k, j)$. Pour cela, au lieu de regrouper les kets $|k, j, m\rangle$ qui ont des indices j et m fixés [et sous-tendent $\mathcal{E}(j, m)$], nous regroupons ensemble ceux pour lesquels k et j ont des valeurs données, et nous appelons $\mathcal{E}(k, j)$ le sous-espace qu'ils engendrent ; cette

opération revient à associer, sur le tableau (VI-1), les $(2j+1)$ vecteurs d'une même colonne [au lieu des $g(j)$ vecteurs d'une même ligne].

L'espace des états $\mathcal{E}$ apparaît alors comme la somme directe de sous-espaces $\mathcal{E}(k,j)$ orthogonaux, qui cette fois ont des propriétés plus simples :

– la dimension de $\mathcal{E}(k,j)$ est $(2j+1)$ quel que soit k et quel que soit le système physique considéré.
– $\mathcal{E}(k,j)$ est globalement invariant sous l'action de $\mathbf{J}$: une composante quelconque J_u de $\mathbf{J}$ [ou une fonction $F(\mathbf{J})$ de $\mathbf{J}$] agissant sur un ket de $\mathcal{E}(k,j)$ donne un autre ket appartenant également[5] à $\mathcal{E}(k,j)$. Ce résultat n'est pas difficile à établir, puisque J_u [ou $F(\mathbf{J})$] peut toujours être exprimé en fonction de J_z, J_+ et J_+ ; or J_z agissant sur $|k,j,m\rangle$ donne un ket proportionnel à $|k,j,m\rangle$, J_+ un ket proportionnel à $|k,j,m+1\rangle$ et J_- un ket proportionnel à $|k,j,m-1\rangle$; la propriété annoncée découle donc de la construction même de la "base standard" $\{|k,j,m\rangle\}$.

C-3-c. Matrices représentant les opérateurs de moment cinétique

L'utilisation des sous-espaces $\mathcal{E}(k,j)$ permet de simplifier considérablement la recherche de la matrice qui représente, dans une base "standard ", une composante J_u de $\mathbf{J}$ [ou une fonction quelconque $F(\mathbf{J})$]. En effet, les éléments de cette matrice entre deux kets de base qui appartiennent à des sous-espaces $\mathcal{E}(k,j)$ différents sont nuls. Elle a donc la forme suivante :

	$\mathcal{E}(k,j)$	$\mathcal{E}(k',j)$	$\mathcal{E}(k',j')$	...
$\mathcal{E}(k,j)$	matrice $(2j+1)\times(2j+1)$	0	0	0
$\mathcal{E}(k',j)$	0	matrice $(2j+1)\times(2j+1)$	0	0
$\mathcal{E}(k',j')$	0	0	matrice $(2j'+1)\times(2j'+1)$	0
$\vdots$	0	0	0	0

(C-49)

Il suffit alors de calculer les matrices de dimension finie qui représentent l'opérateur considéré à l'intérieur de chacun des sous-espaces $\mathcal{E}(k,j)$.

Une seconde simplification très importante tient au fait que chacune de ces sous-matrices finies est indépendante de k et du système physique étudié ; elle ne dépend que de j, et bien sûr de l'opérateur que l'on veut représenter. En effet, la définition des $|k,j,m\rangle$ [*cf.* (C-12), (C-40) et (C-41)] entraîne que :

$$\boxed{\begin{aligned} J_z|k,j,m\rangle &= m\hbar\ |k,j,m\rangle \\ J_+|k,j,m\rangle &= \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\ |k,j,m+1\rangle \\ J_-|k,j,m\rangle &= \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\ |k,j,m-1\rangle \end{aligned}} \quad \text{(C-50)}$$

5. On peut de plus vérifier facilement que $\mathcal{E}(k,j)$ est "irréductible" vis-à-vis de $\mathbf{J}$: il n'existe pas de sous-espace de $\mathcal{E}(k,j)$, autre que $\mathcal{E}(k,j)$ lui-même, qui soit globalement invariant sous l'action des diverses composantes de $\mathbf{J}$.

c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \langle k,j,m|J_z|k',j',m'\rangle &= m\hbar\ \delta_{kk'}\ \delta_{jj'}\ \delta_{mm'} \\ \langle k,j,m|J_\pm|k',j',m'\rangle &= \hbar\sqrt{j(j+1)-m'(m'\pm 1)}\ \delta_{kk'}\ \delta_{jj'}\ \delta_{m,m'\pm 1} \end{aligned} \tag{C-51}$$

Ces égalités montrent bien que les éléments des matrices qui représentent les composantes de $\mathbf{J}$ ne dépendent que de j et de m, et non de k.

Pour connaître dans tous les cas la matrice associée à une composante quelconque J_u dans une base standard, il suffit donc de calculer une fois pour toutes les matrices "universelles" $(J_u)^{(j)}$ qui représentent J_u à l'intérieur des sous-espaces $\mathcal{E}(k,j)$ pour toutes les valeurs possibles de j (soit j = 0, 1/2, 1, 3/2, ...). Lorsque l'on étudiera un système physique particulier et son moment cinétique $\mathbf{J}$, on déterminera les valeurs de j qui sont effectivement réalisées dans le problème, ainsi que le nombre $g(J)$ des sous-espaces $\mathcal{E}(k,j)$ associés à chacune d'elles [c'est-à-dire son degré de dégénérescence $(2j+1)g(j)$] ; on sait que la matrice représentant J_u dans ce cas particulier a la forme "diagonale par blocs" (C-49), et on peut donc la construire à partir des matrices "universelles" que nous venons de définir : pour chaque valeur de j, on aura $g(j)$ "blocs " identiques à $(J_u)^{(j)}$.

Donnons quelques exemples des matrices $(J_u)^{(j)}$:

(i) $j = 0$

Les sous-espaces $\mathcal{E}(k,j=0)$ sont de dimension 1, puisque zéro est la seule valeur possible pour m ; les matrices $(J_-)^{(0)}$ se réduisent donc à des nombres, qui sont d'ailleurs nuls d'après (C-51).

(ii) $j = 1/2$

Les sous-espaces $\mathcal{E}(k,j=1/2)$ sont à deux dimensions ($m = 1/2$ ou $-1/2$). Si l'on prend les vecteurs de base dans cet ordre ($m = 1/2, m = -1/2$), on trouve à partir de (C-51) :

$$(J_z)^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{C-52}$$

et :

$$(J_+)^{(1/2)} = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (J_-)^{(1/2)} = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{C-53}$$

c'est-à-dire, en utilisant (C-1) :

$$(J_x)^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad (J_y)^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{C-54}$$

La matrice représentant $\mathbf{J}^2$ est donc :

$$(\mathbf{J}^2)^{(1/2)} = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{C-55}$$

Nous retrouvons bien les matrices que nous avions introduites sans justification au Chapitre IV, § A-2.

(iii) $j = 1$

Nous avons alors (ordre des vecteurs de base : $m = 1, m = 0, m = -1$) :

$$(J_z)^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{C-56}$$

$$(J_+)^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (J_-)^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \tag{C-57}$$

et donc :

$$(J_x)^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (J_y)^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \tag{C-58}$$

ainsi que :

$$(\mathbf{J}^2)^{(1)} = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{C-59}$$

On peut vérifier que les matrices (C-56) et (C-58) satisfont effectivement aux relations de commutation (B-9).

(iv) j quelconque

On utilise les relations (C-51), qui peuvent également s'écrire d'après (C-1) :

$$\begin{aligned} \langle k, j, m | J_x | k', j', m' \rangle = &\frac{\hbar}{2}\, \delta_{kk'}\, \delta_{jj'} \\ &\times \left[\sqrt{j(j+1) - m'(m'+1)}\; \delta_{m,m'+1} + \sqrt{j(j+1) - m'(m'-1)}\; \delta_{m,m'-1} \right] \end{aligned} \tag{C-60}$$

et :

$$\begin{aligned} \langle k, j, m | J_y | k', j', m' \rangle = &\frac{\hbar}{2i}\, \delta_{kk'}\, \delta_{jj'} \\ &\times \left[\sqrt{j(j+1) - m'(m'+1)}\; \delta_{m,m'+1} - \sqrt{j(j+1) - m'(m'-1)}\; \delta_{m,m'-1} \right] \end{aligned} \tag{C-61}$$

La matrice $(J_z^{(j)})$ est donc diagonale et ses éléments sont les $(2j+1)$ valeurs de $m\hbar$; les matrices $(J_x)^{(j)}$ et $(J_y)^{(j)}$ n'ont d'éléments non nuls qu'immédiatement au-dessus et au-dessous de la diagonale principale : $(J_x)^{(j)}$ est symétrique et réelle, $(J_y)^{(j)}$ antisymétrique et imaginaire pure.

Comme d'autre part les kets $|k, j, m\rangle$ sont par construction vecteurs propres de $\mathbf{J}^2$, on a :

$$\langle k, j, m | \mathbf{J}^2 | k', j', m' \rangle = j(j+1)\hbar^2\; \delta_{kk'}\, \delta_{jj'}\, \delta_{mm'} \tag{C-62}$$

La matrice $(\mathbf{J}^2)^{(j)}$ est donc proportionnelle à la matrice unité $(2j+1) \times (2j+1)$: ses éléments diagonaux valent tous $j(j+1)\hbar^2$.

Remarque:

L'axe Oz que nous avons choisi comme "axe de quantification " est entièrement arbitraire : toutes les directions de l'espace sont physiquement équivalentes, et l'on s'attend à ce que les valeurs propres de J_x ou J_y soient les mêmes que celles de J_z (leurs vecteurs propres sont cependant différents, puisque J_x et J_y ne commutent pas avec J_z). Effectivement, on peut vérifier que les valeurs propres des deux matrices $(J_x)^{(1/2)}$ et $(J_y)^{(1/2)}$ [relations (C-54)] sont $\pm\frac{\hbar}{2}$, et que celles des matrices $(J_x)^{(1)}$ et $(J_y)^{(1)}$ [relations (C-58)] sont $+\hbar$, $0 - \hbar$. Ceci est général : à l'intérieur d'un sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$ déterminé, les valeurs propres de J_x ou J_y (comme d'ailleurs celles de la composante $J_u = \mathbf{J}.\mathbf{u}$ de $\mathbf{J}$ suivant un vecteur unitaire $\mathbf{u}$ quelconque) sont $j\hbar, (j-1)\hbar, ..., (-j+1)\hbar, -j\hbar$; les vecteurs propres correspondants (vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_x, $\mathbf{J}^2$ et J_y, ou $\mathbf{J}^2$ et J_u) sont des combinaisons linéaires des $|k,j,m\rangle$, avec k et j fixés.

Comme conclusion de cette partie consacrée aux représentations "standard", nous dirons que :

Une base orthonormée $\{|k,j,m\rangle\}$ de l'espace des états, constituée de vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z :

$$\mathbf{J}^2|k,j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2\ |k,j,m\rangle$$
$$J_z|k,j,m\rangle = m\hbar\ |k,j,m\rangle$$

est dite "standard" si l'action des opérateurs J_+ et J_- sur les vecteurs de base est donnée par :

$$J_+|k,j,m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\ |k,j,m+1\rangle$$
$$J_-|k,j,m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\ |k,j,m-1\rangle$$

D. Application au moment cinétique orbital

Dans le § C précédent, nous avons étudié les propriétés générales des moments cinétiques, en nous appuyant uniquement sur les relations de commutation (B-9). Nous allons maintenant revenir au moment cinétique orbital $\mathbf{L}$ d'une particule sans spin [formule (B-3)], et voir comment la théorie générale que nous venons de développer s'applique à ce cas particulier. Nous utiliserons la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, et montrerons que les valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{L}^2$ sont les nombres $l(l+1)\hbar^2$ correspondant à *tous les entiers positifs ou nuls l* : parmi les valeurs possibles que nous avons trouvées pour j au § C-2-b , seules sont donc réalisées dans ce cas les valeurs entières, et elles le sont toutes. Nous indiquerons ensuite quelles sont les fonctions propres communes à $\mathbf{L}^2$ et L_z et leurs principales propriétés. Nous étudierons enfin ces états propres du point de vue physique.

D-1. Valeurs et fonctions propres de $\mathbf{L}^2$ et L_z

D-1-a. Equations aux valeurs propres en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$

En représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, les observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ correspondent respectivement à la multiplication par $\mathbf{r}$ et à l'opérateur différentiel $(\hbar/i)\boldsymbol{\nabla}$. Les trois composantes du moment cinétique $\mathbf{L}$ s'écrivent alors :

$$L_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \qquad \text{(D-1a)}$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad \text{(D-1b)}$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad \text{(D-1c)}$$

Il est plus commode de travailler en coordonnées sphériques (ou polaires) ; en effet, nous allons voir que les divers opérateurs de moment cinétique n'agissent que sur les variables angulaires θ et φ, et non sur la variable r. Au lieu de caractériser le vecteur $\mathbf{r}$ par ses composantes cartésiennes x, y, z, nous repérons le point M correspondant de l'espace ($\mathbf{OM} = \mathbf{r}$) par ses coordonnées sphériques r, θ, φ (Fig. 1) :

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

avec : (D-2)

$$\begin{cases} r \geq 0 \\ 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \varphi < 2\pi \end{cases}$$

L'élément de volume $\mathrm{d}^3r = \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z$ s'écrit en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}^3r &= r^2\sin\theta\ \mathrm{d}r\ \mathrm{d}\theta\ \mathrm{d}\varphi \\ &= r^2\,\mathrm{d}r\ \mathrm{d}\Omega \end{aligned} \qquad \text{(D-3)}$$

où :

$$\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\ \mathrm{d}\varphi \qquad \text{(D-4)}$$

est l'élément d'angle solide autour de la direction d'angles polaires θ et φ.

En appliquant la technique classique du changement de variables, on obtient, à partir des formules (D-1) et (D-2), les expressions suivantes (le calcul est assez laborieux mais sans difficulté majeure) :

$$L_x = i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\mathrm{tg}\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \qquad \text{(D-5a)}$$

$$L_y = i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\mathrm{tg}\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \qquad \text{(D-5b)}$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad \text{(D-5c)}$$

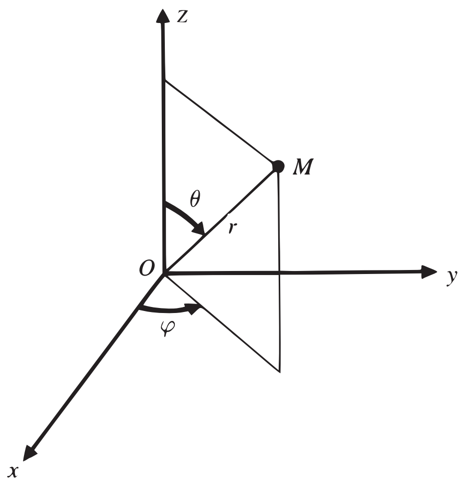


FIGURE *1 – Définition des coordonnées sphériques r, θ, φ d'un point quelconque dans l'espace.*

d'où l'on tire :

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\text{tg}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \tag{D-6a}$$

$$L_+ = \hbar \text{e}^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i \,\text{cotg}\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \tag{D-6b}$$

$$L_- = \hbar \text{e}^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \,\text{cotg}\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \tag{D-6c}$$

En représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, les fonctions propres associées aux valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$ de $\mathbf{L}^2$ et $m\hbar$ de L_z sont solutions des équations aux dérivées partielles :

$$\begin{cases} -\left\{ \dfrac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \dfrac{1}{\text{tg}\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}\psi(r,\theta,\varphi) = l(l+1)\ \psi(r,\theta,\varphi) & \text{(D-7a)} \\ -i\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\psi(r,\theta,\varphi) = m\ \psi(r,\theta,\varphi) & \text{(D-7b)} \end{cases}$$

Nous savons d'ailleurs déjà, d'après les résultats généraux du § C qui sont applicables au moment cinétique orbital, que l est entier ou demi-entier et que, l étant fixé, m ne peut prendre que les valeurs $-l$, $-l+1$, ..., $l-1$, l.

Dans les équations (D-7), r n'apparaît dans aucun opérateur différentiel ; on peut donc considérer r comme un paramètre et *ne tenir compte que de la dépendance* en θ et φ de ψ. Désignons alors par $Y_l^m(\theta,\varphi)$ une fonction propre commune de $\mathbf{L}^2$ et L_z correspondant aux valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$:

$$\mathbf{L}^2 Y_l^m(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2\ Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{D-8a}$$

$$L_z Y_l^m(\theta,\varphi) = m\hbar\ Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{D-8b}$$

En toute rigueur, il faudrait introduire un indice supplémentaire pour distinguer entre elles les diverses solutions de (D-8) qui correspondent à un même couple de

valeurs de l et m. En fait, nous verrons plus loin que ces équations admettent une seule solution (à un facteur près) pour chaque couple de valeurs permises de l et m ; c'est pourquoi les indices l et m sont suffisants.

Remarques:

(i) Les équations (D-8) donnent donc la dépendance en θ et φ des fonctions propres de $\mathbf{L}^2$ et L_z. Une fois trouvée la solution $Y_l^m(\theta, \varphi)$ de ces équations, on obtiendra ces fonctions propres sous la forme :

$$\psi_{l,m}(r, \theta, \varphi) = f(r)\ Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{D-9}$$

où $f(r)$ est une fonction [6] de r qui apparaît comme une constante d'intégration des équations aux dérivées partielles (D-7). Le fait que $f(r)$ puisse être quelconque montre que $\mathbf{L}^2$ et L_z ne forment pas un E.C.O.C. dans l'espace $\mathcal{E}_r$ des fonctions de $\mathbf{r}$ (ou de r, θ, φ).

(ii) Pour normer $\psi_{l,m}(r, \theta, \varphi)$, il est commode (et c'est ce que nous ferons ici) de normer séparément $Y_l^m(\theta, \varphi)$ et $f(r)$; on a alors, compte tenu de (D-4) :

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\ |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2\ \mathrm{d}\theta = 1 \tag{D-10}$$

et :

$$\int_0^{\infty} r^2\ |f(r)|^2\ \mathrm{d}r = 1 \tag{D-11}$$

D-1-b. Valeurs de l et m

α. *l et m ne peuvent être qu'entiers*

En utilisant l'expression (D-5c) de L_z, on peut écrire (D-8b) sous la forme :

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar\ Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{D-12}$$

ce qui montre que $Y_l^m(\theta, \varphi)$ est égale à :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta)\ \mathrm{e}^{im\varphi} \tag{D-13}$$

On peut couvrir tout l'espace en faisant varier φ entre 0 et 2π. Comme une fonction d'onde doit être continue en tout point de l'espace [7], on doit avoir en particulier :

$$Y_l^m(\theta, \varphi = 0) = Y_l^m(\theta, \varphi = 2\pi) \tag{D-14}$$

ce qui entraîne que :

$$\mathrm{e}^{2im\pi} = 1 \tag{D-15}$$

6. $f(r)$ doit toujours être telle que $\psi_{l,m}(r, \theta, \varphi)$ soit de carré sommable.

7. Si $Y_l^m(\theta, \varphi)$ n'était pas continue pour $\varphi = 0$, elle ne serait pas dérivable et ne pourrait être fonction propre des opérateurs différentiels (D-5c) et (D-6a). Par exemple, $\frac{\partial}{\partial\theta} Y_l^m(\theta, \varphi)$ ferait apparaître une fonction $\delta(\varphi)$, ce qui est incompatible avec (D-12).

D'après les résultats du § C, m est entier ou demi-entier. L'égalité (D-15) montre que, *dans le cas d'un moment cinétique orbital, m ne peut être qu'entier* ($e^{2im\pi}$ serait égal à -1 si m était demi-entier). Mais nous savons que m et l sont tous deux entiers ou tous deux demi-entiers : il s'ensuit que l *aussi ne peut être qu'entier*.

β. Toutes les valeurs entières (positives ou nulles) de l sont réalisées

Fixons-nous une valeur entière de l (positive ou nulle). Nous savons, d'après la théorie générale du § C, que $Y_l^l(\theta, \varphi)$ doit satisfaire à :

$$L_+ Y_l^l(\theta, \varphi) = 0 \tag{D-16}$$

ce qui donne, compte tenu de (D-6b) et (D-13) :

$$\left\{ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} - l \ \mathrm{cotg}\theta \right\} F_l^l(\theta) = 0 \tag{D-17}$$

Cette équation du premier ordre s'intégre immédiatement si l'on remarque que :

$$\mathrm{cotg}\theta \ \mathrm{d}\theta = \frac{\mathrm{d}(\sin\theta)}{\sin\theta} \tag{D-18}$$

Sa solution générale est :

$$F_l^l(\theta) = c_l (\sin\theta)^l \tag{D-19}$$

où c_l est une constante de normalisation. Réciproquement, la fonction que nous venons de déterminer est bien fonction propre commune de $\mathbf{L}^2$ et L_z avec les valeurs propres $l(l+l)h^2$ et $l\hbar$. En effet, d'après le § α ci-dessus, on a déjà $L_z Y_l^l(\theta, \varphi) = l\hbar Y_l^l(\theta, \varphi)$. Il suffit alors de combiner cette équation avec (D-16) pour montrer, en utilisant (C-7b), que $Y_l^l(\theta, \varphi)$ est fonction propre de $\mathbf{L}^2$ avec la valeur propre attendue.

Par conséquent, pour chaque valeur entière positive ou nulle de l, il existe une fonction $Y_l^l(\theta, \varphi)$ unique (à un facteur près) :

$$Y_l^l(\theta, \varphi) = c_l (\sin\theta)^l \mathrm{e}^{il\varphi} \tag{D-20}$$

Par action répétée de L_-, on construit $Y_l^{l-1}, ..., Y_l^m, ..., Y_l^{-l}$. Nous voyons ainsi qu'au couple de valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ (où l est un entier positif ou nul quelconque, et m un autre entier tel que : $-l \leq m \leq l$), correspond une fonction propre et une seule : $Y_l^m(\theta, \varphi)$, calculable sans ambiguïté à partir de (D-20). Les fonctions propres $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sont appelées *harmoniques sphériques*.

D-1-c. Principales propriétés des harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sont étudiées plus en détail dans le Complément $\mathrm{A_{VI}}$. Nous nous contenterons ici de résumer cette étude en énonçant sans démonstration ses principaux résultats.

α. *Relations de récurrence*

D'après les résultats généraux du § C, on a :

$$L_\pm Y_l^m(\theta,\varphi) = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)}\; Y_l^{m\pm 1}(\theta,\varphi) \tag{D-21}$$

Il suffit alors d'utiliser les expressions (D-6b) et (D-6c) des opérateurs L_+ et L_- et le fait que $Y_l^m(\theta,\varphi)$ est le produit d'une fonction de θ seul par $\mathrm{e}^{im\varphi}$ pour obtenir :

$$\mathrm{e}^{i\varphi}(\frac{\partial}{\partial\theta} - m\ \mathrm{cotg}\theta)\ Y_l^m(\theta,\varphi) = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\ Y_l^{m+1}(\theta,\varphi) \tag{D-22a}$$

$$\mathrm{e}^{-i\varphi}(-\frac{\partial}{\partial\theta} - m\ \mathrm{cotg}\theta)\ Y_l^m(\theta,\varphi) = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}\ Y_l^{m-1}(\theta,\varphi) \tag{D-22b}$$

β. *Relations d'orthonormalisation et de fermeture*

Les équations (D-7) ne déterminent les harmoniques sphériques qu'à un facteur près. On choisit ensuite ce facteur de façon que les $Y_l^m(\theta,\varphi)$ soient orthonormées en tant que fonctions des variables angulaires θ et φ :

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\ \mathrm{d}\theta\ Y_{l'}^{m'*}(\theta,\varphi)\ Y_l^m(\theta,\varphi) = \delta_{l'l}\ \delta_{m'm} \tag{D-23}$$

D'autre part, une fonction quelconque de θ et φ, $f(\theta,\varphi)$, peut être développée sur les harmoniques sphériques :

$$f(\theta,\varphi) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} c_{l,m}\ Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{D-24}$$

avec :

$$c_{l,m} = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\ \mathrm{d}\theta\ Y_l^{m*}(\theta,\varphi)\ f(\theta,\varphi) \tag{D-25}$$

Les harmoniques sphériques constituent donc une base orthonormée dans l'espace $\mathcal{E}_\Omega$ des fonctions de θ et φ, ce qui se traduit par la relation de fermeture :

$$\begin{aligned}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} Y_l^m(\theta,\varphi)\ Y_l^{m*}(\theta',\varphi') &= \delta(\cos\theta - \cos\theta')\ \delta(\varphi-\varphi') \\ &= \frac{1}{\sin\theta}\ \delta(\theta-\theta')\ \delta(\varphi-\varphi')\end{aligned} \tag{D-26}$$

[c'est $\delta(\cos\theta - \cos\theta')$ et non $\delta(\theta-\theta')$, qui intervient au second membre de la relation de fermeture, parce que les intégrations sur la variable θ se font avec l'élément différentiel $\sin\theta\mathrm{d}\theta = -\mathrm{d}(\cos\theta)$].

γ. *Parité et conjugaison complexe*

Rappelons d'abord que le changement de $\mathbf{r}$ en $-\mathbf{r}$ (symétrie par rapport à l'origine des coordonnées) se traduit en coordonnées sphériques par (Fig. 2) :

$$\begin{aligned} r &\Longrightarrow r \\ \theta &\Longrightarrow \pi - \theta \\ \varphi &\Longrightarrow \pi + \varphi \end{aligned} \tag{D-27}$$

Il est facile (voir Complément A_{VI}) de montrer que :

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \ Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{D-28}$$

Les harmoniques sphériques sont donc des fonctions de parité définie et indépendante de m ; elles sont paires si l est pair, impaires si l est impair. D'autre part, on peut voir aisément que :

$$[Y_l^m(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m \ Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \tag{D-29}$$

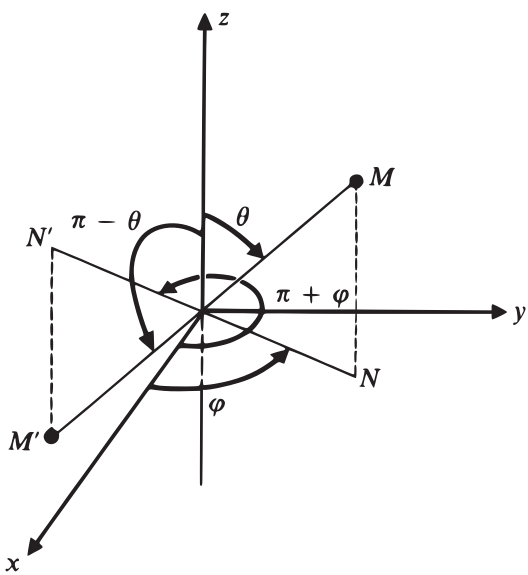


FIGURE *2 – Transformation des coordonnées sphériques d'un point quelconque dans une symétrie par rapport à l'origine ; r n'est pas changé, θ devient $\pi - \theta$ et φ devient $\pi + \varphi$.*

D-1-d. Bases "standard" de l'espace des fonctions d'onde d'une particule sans spin

Comme nous l'avons déjà noté plus haut [remarque (i) du § D-1-a], $\mathbf{L}^2$ et L_z ne constituent pas un E.C.O.C. dans l'espace des fonctions d'onde d'une particule sans spin. Nous allons indiquer ici, en nous appuyant sur les raisonnements et les résultats du § C-3, quelle forme ont les bases "standard" de cet espace.

Soit donc $\mathcal{E}(l, m = l)$ le sous-espace des fonctions propres communes aux opérateurs $\mathbf{L}^2$ et L_z de valeurs propres $l(l+l)\hbar^2$ et $l\hbar$, où l est un entier positif ou nul fixé. La première étape dans la construction d'une base "standard" (*cf.* § C-3) consiste à choisir, dans chacun des $\mathcal{E}(l, m = l)$, une base orthonormée quelconque ; nous noterons $\psi_{k,l,l}(\mathbf{r})$ les fonctions constituant la base choisie dans $\mathcal{E}(l, m = l)$, l'indice k (que nous supposons discret pour simplifier) servant à distinguer les différentes fonctions de cette base. Par application répétée de l'opérateur L_- sur les $\psi_{k,l,l}(\mathbf{r})$ on construit ensuite les fonctions $\psi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ qui complètent la base "standard" pour $m \neq l$; elles vérifient les équations (C-12) et (C-50), qui deviennent ici :

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2\psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) &= l(l+1)\hbar^2 \ \psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) \\ L_z\psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) &= m\hbar \ \psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{D-30}$$

et :

$$L_\pm \psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm 1)}\ \psi_{k,l,m\pm 1}(\mathbf{r}) \tag{D-31}$$

Mais nous avons vu au § D-1-a que toutes les fonctions propres communes à $\mathbf{L}^2$ et L_z qui correspondent à des valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$ et m données ont la même dépendance angulaire, celle de $Y_l^m(\theta,\varphi)$; elles ne diffèrent que par leur dépendance radiale. Des équations (D-30) on déduit donc que $\psi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ a la forme :

$$\psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = R_{k,l,m}(r)\ Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{D-32}$$

Montrons alors que, si les $\psi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ constituent une base “standard”, les fonctions radiales $R_{k,l,m}(\mathbf{r})$ sont indépendantes de m. En effet, comme les opérateurs différentiels $L_\pm$ n'agissent pas sur la dépendance en r, on a d'après (D-21) :

$$\begin{aligned} L_\pm\ \psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) &= R_{k,l,m}(\mathbf{r})\ L_\pm\ Y_l^m(\theta,\varphi) \\ &= \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm 1)}\ R_{k,l,m}(r)\ Y_l^{m\pm 1}(\theta,\varphi) \end{aligned} \tag{D-33}$$

La comparaison avec (D-31) montre que les fonctions radiales doivent vérifier quel que soit r :

$$R_{k,l,m\pm 1}(r) = R_{k,l,m}(r) \tag{D-34}$$

et sont par suite indépendantes de m. Les fonctions $\psi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ d'une base “standard” de l'espace des fonctions d'onde d'une particule (sans spin) sont donc nécessairement de la forme :

$$\psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = R_{k,l}(r)\ Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{D-35}$$

La relation d'orthonormalisation d'une telle base s'écrit :

$$\begin{aligned} \int \mathrm{d}^3r\ \psi^*_{k,l,m}(\mathbf{r})\,\psi_{k',l',m'}(\mathbf{r}) &= \int_0^\infty r^2\mathrm{d}r\ R^*_{k,l}(r)\,R_{k',l'}(r) \\ &\times \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\ Y_l^{m*}(\theta,\varphi)\,Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi) = \delta_{kk'}\ \delta_{ll'}\ \delta_{mm'} \end{aligned} \tag{D-36}$$

Comme les harmoniques sphériques sont déjà orthonormées en tant que fonctions de θ et φ [formule (D-23)], on obtient finalement :

$$\int_0^\infty r^2\mathrm{d}r\ R^*_{k,l}(r)\,R_{k',l'}(r) = \delta_{kk'} \tag{D-37}$$

Les fonctions radiales $R_{k,l}(r)$ sont donc normées par rapport à la variable r ; de plus, deux fonctions radiales correspondant à la même valeur de l mais à des indices k différents sont orthogonales.

Remarques:

(i) La relation (D-37) est simplement une conséquence du fait que les fonctions $\psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = R_{k,l}(r)\,Y_l^l(\theta,\varphi)$ choisies comme base dans le sous-espace $\mathcal{E}(l, m=l)$ sont orthonormées. Il est donc essentiel que l'indice l soit le

même pour les deux fonctions $R_{k,l}$ qui interviennent au premier membre : pour $l \neq l'$, $\psi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ et $\psi_{k',l',m'}(\mathbf{r})$ sont de toutes façons orthogonales à cause de leur dépendance angulaire (elles sont fonctions propres de l'opérateur hermitique $\mathbf{L}^2$ avec des valeurs propres différentes) ; l'intégrale :

$$\int_0^\infty r^2 \mathrm{d}r \; R_{k,l}^*(r)\, R_{k',l'}(r) \tag{D-38}$$

peut donc avoir a priori n'importe quelle valeur si l et l' sont différents.

(*ii*) Les fonctions radiales $R_{k,l}(r)$ dépendent en général de l. La justification de ce fait est la suivante : une fonction de la forme $f(r)g(\theta,\varphi)$ ne peut être continue à l'origine des coordonnées ($r = 0$; θ et φ quelconques) que si $g(\theta,\varphi)$ se réduit à une constante, ou si $f(r)$ s'annule en $r = 0$ [en effet, si $g(\theta,\varphi)$ dépend effectivement de θ et φ et si $f(0)$ n'est pas nul, la limite de $f(r)g(\theta,\varphi)$ quand $r \longrightarrow 0$ dépend de la direction suivant laquelle on s'approche de l'origine] ; par suite, si l'on veut que les fonctions de base $\psi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ soient continues, seules les fonctions radiales correspondant à $l = 0$ pourront être non nulles en $r = 0$ [$Y_0^0(\theta,\varphi)$ est en effet une constante]. De même, si l'on impose aux $\psi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ d'être dérivables (une ou plusieurs fois) à l'origine, on obtient pour les $R_{k,l}(\mathbf{r})$ des conditions qui dépendent de la valeur de l.

D-2. Considérations physiques

D-2-a. Etude d'un état $|k,l,m\rangle$

Considérons une particule (sans spin) dans un état propre $|k,l,m\rangle$ de $\mathbf{L}^2$ et L_z [dont la fonction d'onde associée est $\psi_{k,l,m}(\mathbf{r})$], c'est-à-dire un état où le carré de son moment cinétique et la projection de ce moment cinétique sur l'axe Oz ont des valeurs bien définies [$l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ respectivement].

Supposons que l'on veuille mesurer la composante suivant l'axe Ox ou l'axe Oy du moment cinétique de cette particule. Comme L_x et L_y ne commutent pas avec L_z, le ket $|k,l,m\rangle$ n'est pas un état propre de L_x ni de L_y ; on ne peut donc pas prédire avec certitude le résultat d'une telle mesure. Calculons alors les valeurs moyennes et les écarts quadratiques moyens de L_x et L_y dans l'état $|k,l,m\rangle$.

Ces calculs s'effectuent très simplement si l'on exprime L_x et L_y en fonction de L_+ et L_- en inversant les formules (C-1) :

$$\begin{aligned} L_x &= \frac{1}{2}(L_+ + L_-) \\ L_y &= \frac{1}{2i}(L_+ - L_-) \end{aligned} \tag{D-39}$$

On voit alors que $L_x\ |k,l,m\rangle$ et $L_y\ |k,l,m\rangle$ sont des combinaisons linéaires de $|k,l,m+1\rangle$ et $|k,l,m-1\rangle$, ce qui entraîne :

$$\langle k,l,m|L_x|k,l,m\rangle = \langle k,l,m|L_y|k,l,m\rangle = 0 \tag{D-40}$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} \langle k,l,m|L_x^2|k,l,m\rangle &= \frac{1}{4}\langle k,l,m|(L_+^2 + L_-^2 + L_+L_- + L_-L_+)|k,l,m\rangle \\ \langle k,l,m|L_y^2|k,l,m\rangle &= -\frac{1}{4}\langle k,l,m|(L_+^2 + L_-^2 - L_+L_- - L_-L_+)|k,l,m\rangle \end{aligned} \tag{D-41}$$

Les termes en L_+^2 et L_-^2 ont une contribution nulle, car $L_\pm^2|k,l,m\rangle$ est proportionnel à $|k,l,m\pm 2\rangle$. Par ailleurs, la formule (C-8) donne :

$$L_+L_- + L_-L_+ = 2(\mathbf{L}^2 - L_z^2) \tag{D-42}$$

On obtient donc :

$$\begin{aligned}\langle k,l,m|L_x^2|k,l,m\rangle &= \langle k,l,m|L_y^2|k,l,m\rangle \\ &= \frac{1}{2}\langle k,l,m|(\mathbf{L}^2 - L_z^2)|k,l,m\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2}[l(l+1)-m^2]\end{aligned} \tag{D-43}$$

En définitive, dans l'état $|k,l,m\rangle$:

$$\langle L_x\rangle = \langle L_y\rangle = 0 \tag{D-44a}$$

$$\Delta L_x = \Delta L_y = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}[l(l+1)-m^2]} \tag{D-44b}$$

Ces résultats suggèrent l'image suivante. Soit un moment cinétique *classique*, dont le module vaudrait $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ et la projection sur Oz $m\hbar$ (Fig. 3) :

$$\begin{aligned}|\mathbf{OL}| &= \hbar\sqrt{l(l+1)} \\ \overline{\mathrm{OH}} &= m\hbar\end{aligned} \tag{D-45}$$

Désignons par Θ et Φ les angles polaires qui caractérisent sa direction. Comme le triangle OLJ est rectangle en J et que $OH = JL$, on a :

$$OJ = \sqrt{OL^2 - OH^2} = \hbar\sqrt{l(l+1)-m^2} \tag{D-46}$$

Par conséquent, les composantes d'un tel moment cinétique classique seraient :

$$\begin{aligned}\overline{OI} &= \hbar\sqrt{l(l+1)-m^2}\cos\Phi \\ \overline{OK} &= \hbar\sqrt{l(l+1)-m^2}\sin\Phi \\ \overline{OH} &= \hbar\sqrt{l(l+1)}\cos\Theta = m\hbar\end{aligned} \tag{D-47}$$

Supposons maintenant que, $|\mathbf{OL}|$ et Θ étant connus, Φ soit une variable aléatoire qui puisse prendre n'importe quelle valeur de l'intervalle $[0, 2\pi]$, toutes ces valeurs étant également probables (variable aléatoire équipartie). On a alors, en prenant la valeur moyenne sur Φ :

$$\langle\overline{OI}\rangle \propto \int_0^{2\pi} \cos\Phi \; \mathrm{d}\Phi = 0 \tag{D-48a}$$

$$\langle\overline{OK}\rangle \propto \int_0^{2\pi} \sin\Phi \; \mathrm{d}\Phi = 0 \tag{D-48b}$$

ce qui correspond bien à (D-44a). De plus :

$$\langle\overline{OI}^2\rangle = \frac{1}{2\pi}\hbar^2[l(l+1)-m^2]\int_0^{2\pi}\cos^2\Phi \; \mathrm{d}\Phi = \frac{\hbar^2}{2}[l(l+1)-m^2] \tag{D-49}$$

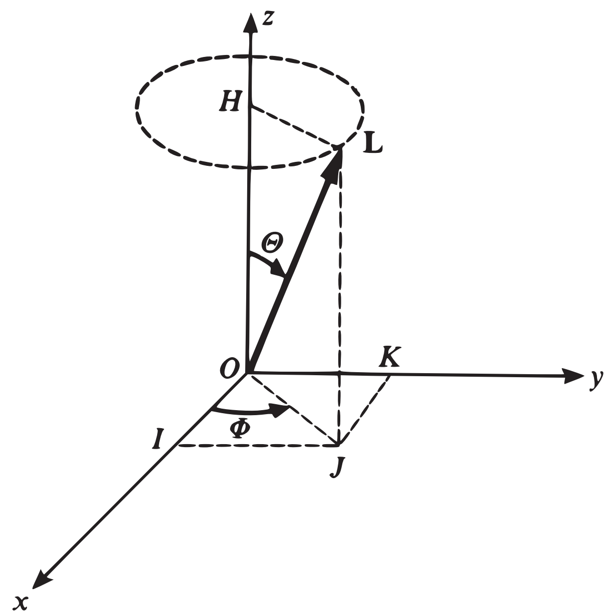


FIGURE *3 – Modèle classique pouvant être associé au moment cinétique orbital d'une particule dans un état* $|l, m\rangle$*. On suppose que la longueur |OL| et l'angle* Θ *sont connus, mais que* Φ *est une variable aléatoire dont la densité de probabilité est constante dans l'intervalle* $[0, 2\pi]$*; les valeurs moyennes classiques des composantes de OL, ainsi que celles des carrés de ces composantes, sont alors égales aux valeurs moyennes quantiques correspondantes.*

et de même :

$$\langle \overline{OK}^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2}[l(l+1) - m^2] \tag{D-50}$$

Ces valeurs moyennes sont identiques à celles que nous avons trouvées en (D-44). Par conséquent, le moment cinétique d'une particule dans l'état $|k, l, m\rangle$ se comporte, en ce qui concerne les valeurs moyennes de ses composantes et de leur carré, comme un moment cinétique classique de module $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ et de projection $m\hbar$ sur Oz, mais pour lequel Φ est une variable aléatoire équipartie entre 0 et 2π.

Bien entendu, cette image ne doit être utilisée qu'avec précaution : nous avons montré tout au long de ce chapitre combien les propriétés quantiques des moments cinétiques diffèrent de leurs propriétés classiques. Insistons en particulier sur le fait qu'une mesure individuelle de L_x ou L_y sur une particule dans l'état $|k, l, m\rangle$ ne peut pas donner n'importe quelle valeur comprise entre $-\hbar\sqrt{l(l+1) - m^2}$ et $+\hbar\sqrt{l(l+1) - m^2}$, comme pourrait le faire croire le modèle précédent : les seuls résultats possibles sont les valeurs propres de L_x ou L_y (nous avons vu à la fin du § C que ce sont les mêmes que celles de L_z), c'est-à-dire ici, puisque l est fixé, une des $(2l + 1)$ valeurs $l\hbar$, $(l - 1)\hbar$,..., $(-l + 1)\hbar$, $-l\hbar$.

D-2-b. Calcul des prévisions physiques relatives à des mesures de $\mathbf{L}^2$ et L_z

Considérons une particule dont l'état est décrit par la fonction d'onde (normée) :

$$\langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \varphi) \tag{D-51}$$

Nous savons qu'une mesure de $\mathbf{L}^2$ ne peut donner que les résultats 0, $2\hbar^2$, $6\hbar^2$, ..., $l(l+1)\hbar^2$ et une mesure de L_z que les résultats 0, $\pm\hbar$, $\pm 2\hbar$, ..., $m\hbar$, ... Comment calculer les probabilités de ces divers résultats, à partir de la fonction d'onde $\psi(r, \theta, \varphi)$?

α. *Formules générales*

Désignons par $\mathscr{P}_{\mathbf{L}^2, L_z}(l, m)$ la probabilité de trouver, lors d'une mesure simultanée de $\mathbf{L}^2$ et L_z, les résultats $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$. Cette probabilité s'obtient en développant $\psi(\mathbf{r})$ sur une base constituée de fonctions propres de $\mathbf{L}^2$ et L_z ; nous prendrons en fait une base "standard" du type de celles que nous avons introduites au § D-1-d :

$$\psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = R_{k,l}(r)\; Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{D-52}$$

$\psi(\mathbf{r})$ s'écrit alors :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_k \sum_l \sum_m c_{k,l,m}\; R_{k,l}(r)\; Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{D-53}$$

où les coefficients $c_{k,l,m}$ se calculent par la formule habituelle :

$$\begin{aligned} c_{k,l,m} &= \int \mathrm{d}^3 r\; \psi_{k,l,m}^*(\mathbf{r})\; \psi(\mathbf{r}) \\ &= \int_0^\infty r^2 \mathrm{d}r\; R_{k,l}^*(r) \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^\pi \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\; Y_l^{m*}(\theta, \varphi)\; \psi(r, \theta, \varphi) \end{aligned} \tag{D-54}$$

D'après les postulats du Chapitre III, la probabilité $\mathscr{P}_{\mathbf{L}^2, L_z}(l, m)$ est donnée dans ces conditions par :

$$\mathscr{P}_{\mathbf{L}^2, L_z}(l, m) = \sum_k |c_{k,l,m}|^2 \tag{D-55}$$

Si l'on mesure seulement $\mathbf{L}^2$, la probabilité de trouver le résultat $l(l+1)\hbar^2$ vaut :

$$\mathscr{P}_{\mathbf{L}^2}(l) = \sum_{m=-l}^{+l} \mathscr{P}_{\mathbf{L}^2, L_z}(l, m) = \sum_k \sum_{m=-l}^{+l} |c_{k,l,m}|^2 \tag{D-56}$$

De même, si c'est L_z seul que l'on veut mesurer, la probabilité d'obtenir $m\hbar$ est cette fois :

$$\mathscr{P}_{L_z}(m) = \sum_{l \geq |m|} \mathscr{P}_{\mathbf{L}^2, L_z}(l, m) = \sum_k \sum_{l \geq |m|} |c_{k,l,m}|^2 \tag{D-57}$$

(la restriction $l \geq |m|$ est d'ailleurs automatiquement satisfaite, car il n'existe pas de coefficients $c_{k,l,m}$ pour lesquels $|m|$ serait supérieur à l).

En réalité, comme $\mathbf{L}^2$ et L_z n'agissent que sur θ et φ, on comprend bien que c'est la dépendance en θ et φ de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ qui est essentielle dans le calcul des probabilités précédentes. Pour préciser ce point, considérons $\psi(r, \theta, \varphi)$ comme une fonction de θ et φ dépendant du paramètre r ; comme toute fonction de θ et φ, ψ peut alors être développée sur les harmoniques sphériques :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_l \sum_m a_{l,m}(r)\ Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{D-58}$$

Les coefficients $a_{l,m}$ de ce développement dépendent du "paramètre" r, et sont donnés par :

$$a_{l,m}(r) = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \,\mathrm{d}\theta\ Y_l^{m*}(\theta, \varphi)\ \psi(r, \theta, \varphi) \tag{D-59}$$

Si l'on compare les expressions (D-58) et (D-53), on voit que les $c_{k,l,m}$ sont les coefficients du développement de $a_{l,m}(r)$ sur les fonctions $R_{k,l}(r)$:

$$a_{l,m}(r) = \sum_k c_{k,l,m}\ R_{k,l}(r) \tag{D-60}$$

avec, compte tenu de (D-54) et (D-59) :

$$c_{k,l,m} = \int_0^{\infty} r^2 \mathrm{d}r\ R_{k,l}^*(r) a_{l,m}(r) \tag{D-61}$$

En utilisant (D-37) et (D-60), on obtient également :

$$\int_0^{\infty} r^2 \mathrm{d}r\ |a_{l,m}(r)|^2 = \sum_k |c_{k,l,m}|^2 \tag{D-62}$$

La probabilité $\mathscr{P}_{\mathbf{L}^2, L_z}(l, m)$ [formule (D-55)] peut donc être écrite sous la forme :

$$\mathscr{P}_{\mathbf{L}^2, L_z}(l, m) = \int_0^{\infty} r^2 \mathrm{d}r\ |a_{l,m}(r)|^2 \tag{D-63}$$

On peut en tirer, comme en (D-56) et (D-57) :

$$\mathscr{P}_{\mathbf{L}^2}(l) = \sum_{m=-l}^{+l} \int_0^{\infty} r^2 \mathrm{d}r\ |a_{l,m}(r)|^2 \tag{D-64}$$

et :

$$\mathscr{P}_{L_z}(m) = \sum_{l \geq |m|} \int_0^{\infty} r^2 \mathrm{d}r\ |a_{l,m}(r)|^2 \tag{D-65}$$

[ici aussi, $a_{l,m}(r)$ n'existe que pour $l \geq |m|$]. Par conséquent, pour obtenir les prédictions physiques concernant des mesures de $\mathbf{L}^2$ et L_z, on peut se contenter de considérer la fonction d'onde comme dépendant de θ et φ seuls et de la développer sur les harmoniques sphériques comme en (D-58) ; on applique ensuite les formules (D-63), (D-64) et (D-65).

De la même façon, comme L_z n'agit que sur φ, c'est la dépendance en φ de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ qui est essentielle dans le calcul de $\mathscr{P}_{L_z}(m)$. Pour le voir, utilisons le fait que les harmoniques sphériques sont des produits d'une fonction de θ seul par une fonction de φ seul. Nous les écrirons sous la forme :

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = Z_l^m(\theta)\ \frac{\mathrm{e}^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \tag{D-66}$$

de façon que chacune des fonctions du produit soit normée ; on a en effet :

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\ \frac{\mathrm{e}^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}\ \frac{\mathrm{e}^{im'\varphi}}{\sqrt{2\pi}} = \delta_{mm'} \tag{D-67}$$

En reportant cette relation dans la relation d'orthonormalisation (D-23) des harmoniques sphériques, on trouve :

$$\int_0^{\pi} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\ Z_l^{m*}(\theta)\ Z_{l'}^m(\theta) = \delta_{ll'} \tag{D-68}$$

[pour des raisons analogues à celles que nous avons indiquées dans la remarque (i) du § D-1-d, c'est la même valeur de m qui intervient dans les deux fonctions Z_l^m du premier membre].

Si l'on considère $\psi(r,\theta,\varphi)$ comme une fonction de φ définie dans l'intervalle $[0,2\pi]$ et dépendant des "paramètres" r et θ, on peut la développer en série de Fourier :

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \sum_m b_m(r,\theta)\ \frac{\mathrm{e}^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \tag{D-69}$$

où les coefficients $b_m(r,\theta)$ peuvent être calculés par la formule :

$$b_m(r,\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\ \mathrm{e}^{-im\varphi}\ \psi(r,\theta,\varphi) \tag{D-70}$$

Si l'on rapproche les formules (D-69) et (D-70) de (D-58) et (D-59), les $a_{l,m}(r)$ pour m fixé apparaissent comme les coefficients du développement de $b_m(r,\theta)$ sur les fonctions Z_l^m correspondant à la même valeur de m :

$$b_m(r,\theta) = \sum_l a_{l,m}(r)\ Z_l^m(\theta) \tag{D-71}$$

avec :

$$a_{l,m}(r) = \int_0^{\pi} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\ Z_l^{m*}(\theta)\ b_m(r,\theta) \tag{D-72}$$

Compte tenu de (D-68), le développement (D-71) entraîne :

$$\int_0^{\pi} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\ |b_m(r,\theta)|^2 = \sum_l |a_{l,m}(r)|^2 \tag{D-73}$$

En reportant cette formule dans (D-65), on obtient $\mathscr{P}_{L_z}(m)$ sous la forme :

$$\mathscr{P}_{L_z}(m) = \int_0^{\infty} r^2\mathrm{d}r \int_0^{\pi} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\ |b_m(r,\theta)|^2 \tag{D-74}$$

Donc, pour ce qui est des mesures de L_z seul, il suffit de considérer la fonction d'onde comme dépendant de φ seul, et de la développer en série de Fourier comme en (D-69), pour pouvoir calculer les probabilités des différents résultats possibles.

On pourrait penser qu'un raisonnement analogue aux précédents devrait donner $\mathscr{P}_{\mathbf{L}^2}(l)$ à partir du développement de $\psi(r, \theta, \varphi)$ par rapport à la variable θ seule. En fait, il n'en est rien : les prévisions concernant une mesure de $\mathbf{L}^2$ seul font intervenir la dépendance en θ et φ de la fonction d'onde ; ceci est lié au fait que $\mathbf{L}^2$ agit à la fois sur θ et φ. Il faut donc utiliser la formulé (D-64).

β. Cas particuliers et exemples

Supposons que la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ représentant l'état de la particule se présente sous la forme d'un produit d'une fonction de r seul par une fonction de θ et φ :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r)\; g(\theta, \varphi) \tag{D-75}$$

On peut toujours supposer que $f(r)$ et $g(\theta, \varphi)$ sont séparément normées :

$$\int_0^\infty r^2 \mathrm{d}r\; |f(r)|^2 = 1 \tag{D-76a}$$

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^\pi \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\; |g(\theta, \varphi)|^2 = 1 \tag{D-76b}$$

Pour obtenir le développement (D-58) d'une telle fonction d'onde, il suffit de décomposer $g(\theta, \varphi)$ sur les harmoniques sphériques :

$$g(\theta, \varphi) = \sum_l \sum_m d_{l,m}\; Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{D-77}$$

avec :

$$d_{l,m} = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^\pi \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\; Y_l^{m*}(\theta, \varphi)\; g(\theta, \varphi) \tag{D-78}$$

Dans ce cas, donc, les coefficients $a_{l,m}(r)$ de la formule (D-58) sont tous proportionnels à $f(r)$:

$$a_{l,m}(r) = d_{l,m}\; f(r) \tag{D-79}$$

Compte tenu de (D-76a), l'expression (D-63) de la probabilité $\mathscr{P}_{\mathbf{L}^2, L_z}(l, m)$ devient ici simplement :

$$\mathscr{P}_{\mathbf{L}^2, L_z}(l, m) = |d_{l,m}|^2 \tag{D-80}$$

Cette probabilité est totalement *indépendante de la partie radiale $f(r)$ de la fonction d'onde.*

De même, considérons le cas où la fonction d'onde $\psi(r, \theta, \varphi)$ est le produit de trois fonctions d'une seule variable :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r)\; h(\theta)\; k(\varphi) \tag{D-81}$$

que nous supposerons séparément normées :

$$\int_0^{\infty} r^2 \mathrm{d}r \, |f(r)|^2 = \int_0^{\pi} \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, |h(\theta)|^2 = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \, |k(\varphi)|^2 = 1 \tag{D-82}$$

Bien entendu, (D-81) est un cas particulier de (D-75), et les résultats que nous venons d'établir s'appliquent ici. Mais, en plus, si nous nous intéressons seulement à une mesure de L_z, il nous suffit de développer $k(\varphi)$ sous la forme :

$$k(\varphi) = \sum_m e_m \, \frac{\mathrm{e}^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \tag{D-83}$$

où :

$$e_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \, \mathrm{e}^{-im\varphi} \, k(\varphi) \tag{D-84}$$

pour obtenir l'équivalent de la formule (D-69), avec :

$$b_m(r,\theta) = e_m \; f(r) \; h(\theta) \tag{D-85}$$

D'après (D-82), $\mathscr{P}_{L_z}(m)$ est alors donné à partir de (D-74) par :

$$\mathscr{P}_{L_z}(m) = |e_m|^2 \tag{D-86}$$

On peut illustrer les considérations précédentes par des exemples très simples. Supposons d'abord que la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ soit en fait indépendante de θ et de φ, de sorte que :

$$\begin{cases} h(\theta) = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \\ k(\varphi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \end{cases} \tag{D-87}$$

On a alors :

$$g(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = Y_0^0(\theta,\varphi) \tag{D-88}$$

Une mesure de $\mathbf{L}^2$ ou une mesure de L_z ne peut donc donner qu'un résultat nul.

Modifions maintenant uniquement la dépendance en θ, en prenant :

$$\begin{cases} h(\theta) = \sqrt{\dfrac{3}{2}} \cos\theta \\ k(\varphi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \end{cases} \tag{D-89}$$

Dans ce cas :

$$g(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = Y_1^0(\theta,\varphi) \tag{D-90}$$

On est encore sûr des résultats d'une mesure de $\mathbf{L}^2$ ou de L_z : pour $\mathbf{L}^2$, on ne peut obtenir que $2\hbar^2$; pour L_z, 0. On vérifie bien que cette modification de la dépendance en θ n'a rien changé aux prévisions physiques concernant la mesure de L_z.

Par contre, si c'est la dépendance en φ que l'on modifie, en posant, par exemple :

$$\begin{cases} h(\theta) = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \\ g(\varphi) = \dfrac{\mathrm{e}^{i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \end{cases} \tag{D-91}$$

$g(\theta, \varphi)$ n'est plus égale à une seule harmonique sphérique. D'après (D-86), les probabilités $\mathscr{P}_{L_z}(m)$ sont toutes nulles, sauf :

$$\mathscr{P}_{L_z}(m = 1) = 1 \tag{D-92}$$

Mais les prévisions concernant une mesure de $\mathbf{L}^2$ sont, elles aussi, changées par rapport au cas (D-87). En effet, pour calculer ces prévisions, il faut développer la fonction :

$$g(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \mathrm{e}^{i\varphi} \tag{D-93}$$

sur les harmoniques sphériques. On peut vérifier que toutes les $Y_l^m(\theta, \varphi)$, avec l impair et $m = 1$, apparaissent effectivement dans le développement de la fonction (D-93) ; par suite, on n'est plus sûr du résultat que peut donner une mesure de $\mathbf{L}^2$ (les probabilités des divers résultats possibles peuvent se calculer à partir de l'expression des harmoniques sphériques). On constate donc sur cet exemple particulier que, comme indiqué à la fin du § α ci-dessus, la dépendance en φ de la fonction d'onde intervient aussi dans le calcul des prévisions relatives aux mesures de $\mathbf{L}^2$.

Références et conseils de lecture :

Dirac (1.13), §§35 et 36 ; Messiah (1.17), Chap. XIII ; Rose (2.19) ; Edmonds (2.21).

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE VI

A_{VI} : LES HARMONIQUES SPHÉRIQUES	Etude technique des harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \phi)$; établit certaines propriétés utilisées dans le Chapitre VI, ainsi que dans certains compléments ultérieurs.
B_{VI} : MOMENT CINÉTIQUE ET ROTATIONS	Ce complément fait apparaître le lien étroit qui existe entre le moment cinétique **J** d'un système quantique quelconque et les rotations spatiales qu'on peut lui faire subir. Il montre que les relations de commutation entre composantes de **J** traduisent des propriétés purement géométriques de ces rotations ; il introduit les notions d'observable scalaire ou vectorielle, que l'on retrouvera dans d'autres compléments (notamment D_X). Important sur le plan théorique ; cependant, parfois difficile, et peut être réservé pour une étude ultérieure.
C_{VI} : ROTATION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES	Une application simple et directe des propriétés quantiques du moment cinétique : les spectres de rotation pure des molécules diatomiques hétéropolaires, et les spectres Raman de rotation. Reste à un niveau élmentaire ; du fait de l'importance des phénomènes étudiés en physique et en chimie, pourrait être conseillé en première lecture.
D_{VI} : MOMENT CINÉTIQUE DES ÉTATS STATIONNAIRES D'UN OSCILLATEUR HARMONIQUE À DEUX DIMENSIONS	Peut être considéré comme un exercice corrigé. Etudie les états stationnaires de l'oscillateur harmonique à deux dimensions ; pour classer ces états en fonction de leur moment cinétique, introduit la notion de "quanta circulaires". Pas de difficulté de principe. Certains résultats seront utilisés dans le Complément E_{VI}.
E_{VI} : PARTICULE CHARGÉE DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE : NIVEAUX DE LANDAU	Etude générale des propriétés quantiques d'une particule chargée dans un champ magnétique, suivie d'une étude du cas particulier important où le champ magnétique est uniforme (niveaux de Landau). Pas de difficulté de principe ; conseillé en première lecture, mais on pourra se limiter aux §§ 1-a et b, 2-a et b, 3-a.
F_{VI} : EXERCICES	.

Complément A_{VI}

Les harmoniques sphériques

Ce complément est destiné à préciser la forme et les principales propriétés des harmoniques sphériques ; nous démontrons certains résultats que nous avons simplement énoncés au § D-1-c du Chapitre VI.

1. Calcul des harmoniques sphériques

Pour calculer les différentes harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta,\varphi)$, nous allons utiliser la méthode que nous avons indiquée dans le Chapitre VI (§ D-1-c) : nous partirons de l'expression de $Y_l^l(\theta,\varphi)$, et nous lui appliquerons l'opérateur L_- pour obtenir de proche en proche les harmoniques sphériques correspondant à la même valeur de l et aux $(2l+1)$ valeurs de m qui lui sont associées. Rappelons que les opérateurs L_+ et L_- n'agissent que sur la dépendance angulaire d'une fonction d'onde et s'écrivent :

$$L_\pm = \hbar\, \mathrm{e}^{\pm i\varphi}\left[\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\mathrm{cotg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] \tag{1}$$

1-a. Détermination de $Y_l^l(\theta,\varphi)$

Nous avons vu (§ D-1-c du Chapitre VI) que $Y_l^l(\theta,\varphi)$ peut être calculée à partir de l'équation :

$$L_+\, Y_l^l(\theta,\varphi) = 0 \tag{2}$$

et du fait que :

$$Y_l^l(\theta,\varphi) = F_l^l(\theta)\ \mathrm{e}^{il\varphi} \tag{3}$$

Nous avons alors obtenu :

$$Y_l^l(\theta,\varphi) = c_l(\sin\theta)^l\ \mathrm{e}^{il\varphi} \tag{4}$$

où c_l est une constante arbitraire.

Déterminons d'abord le module de c_l en imposant à $Y_l^l(\theta, \varphi)$ d'être normée en tant que fonction de θ et φ :

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, |Y_l^l(\theta, \varphi)|^2 = |c_l|^2 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, (\sin\theta)^{2l} = 1 \tag{5}$$

Nous obtenons ainsi :

$$|c_l| = 1/(2\pi I_l) \tag{6}$$

où I_l est donnée par :

$$I_l = \int_0^{\pi} \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, (\sin\theta)^{2l} = \int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u \, (1 - u^2)^l \tag{7}$$

(on a posé : $u = \cos\theta$). I_l se calcule aisément par récurrence. En effet :

$$I_l = \int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u \, (1 - u^2)(1 - u^2)^{l-1} = I_{l-1} - \int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u \, u^2(l - u^2)^{l-1} \tag{8}$$

Une intégration par parties dans la dernière intégrale donne :

$$I_l = I_{l-1} - \frac{1}{2l} I_l \tag{9}$$

On a donc :

$$I_l = \frac{2l}{2l+1} I_{l-1} \tag{10}$$

avec évidemment :

$$I_0 = \int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u = 2 \tag{11}$$

On en déduit immédiatement la valeur de I_l :

$$I_l = \frac{(2l)!!}{(2l+1)!!} I_0 = \frac{2^{2l+1}(l!)^2}{(2l+1)!} \tag{12}$$

$Y_l^l(\theta, \varphi)$ est donc normée si :

$$c_l = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \tag{13}$$

Pour définir complètement c_l, il faut choisir sa phase. La convention habituelle consiste à prendre :

$$c_l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \tag{14}$$

Nous verrons plus loin que, avec cette convention, $Y_l^0(\theta)$ (qui est indépendante de φ) a une valeur réelle et positive pour $\theta = 0$.

1-b. Expression générale de $Y_l^m(\theta,\varphi)$

Nous allons obtenir les autres harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta,\varphi)$ par applications successives de l'opérateur L_- aux $Y_l^l(\theta,\varphi)$ que nous venons de déterminer. Pour cela, nous allons d'abord démontrer une formule commode, qui nous permettra de simplifier les calculs.

α. Action de $(L_\pm)^p$ sur une fonction de la forme $e^{in\varphi}F(\theta)$

L'action des opérateurs L_+ et L_- sur une fonction de la forme $\mathrm{e}^{in\varphi}F(\theta)$ (où n est un entier quelconque) est donnée par :

$$L_\pm[\mathrm{e}^{in\varphi}F(\theta)] = \mp\hbar\mathrm{e}^{i(n\pm1)\varphi}(\sin\theta)^{1\pm n}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(\cos\theta)}[(\sin\theta)^{\mp n}\ F(\theta)] \tag{15}$$

De façon plus générale :

$$(L_\pm)^p[\mathrm{e}^{in\varphi}F(\theta)] = (\mp\hbar)^p\mathrm{e}^{i(n\pm p)\varphi}(\sin\theta)^{p\pm n}\frac{\mathrm{d}^p}{\mathrm{d}(\cos\theta)^p}[(\sin\theta)^{\mp n}\ F(\theta)] \tag{16}$$

Démontrons en premier lieu la formule (15). On sait que :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(\cos\theta)} = \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}(\cos\theta)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} \tag{17}$$

ce qui entraîne :

$$\begin{aligned}
&(\sin\theta)^{1\pm n}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(\cos\theta)}\Big[(\sin\theta)^{\mp n}F(\theta)\Big]\\
&\qquad= (\sin\theta)^{1\pm n}\left(-\frac{1}{\sin\theta}\right)\left[\mp n(\sin\theta)^{\mp n-1}\cos\theta\ F(\theta) + (\sin\theta)^{\mp n}\ \frac{\mathrm{d}F(\theta)}{\mathrm{d}\theta}\right]\\
&\qquad= -\left[\mp n\ \mathrm{cotg}\,\theta\ F(\theta) + \frac{\mathrm{d}F(\theta)}{\mathrm{d}\theta}\right]
\end{aligned} \tag{18}$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned}
\mp\,\mathrm{e}^{i(n\pm1)\varphi}(\sin\theta)^{1\pm n}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(\cos\theta)}[(\sin\theta)^{\mp n}F(\theta)] &= \left[-n\ \mathrm{cotg}\,\theta \pm \frac{\partial}{\partial\theta}\right]\mathrm{e}^{i(n\pm1)\varphi}F(\theta)\\
&= \mathrm{e}^{\pm i\varphi}\left[\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\mathrm{cotg}\,\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]\mathrm{e}^{in\varphi}F(\theta)
\end{aligned} \tag{19}$$

On reconnaît alors l'expression (1) des opérateurs L_+ et L_- : l'égalité (19) est donc identique à (15).

Pour établir ensuite la formule (16), on peut raisonner par récurrence, puisque, pour $p = 1$, (16) se réduit à (15), que nous venons de démontrer. Supposons donc que la relation (16) soit vraie pour $(p-1)$:

$$(L_\pm)^{p-1}[\mathrm{e}^{in\varphi}F(\theta)] = (\mp\hbar)^{p-1}\mathrm{e}^{i(n\pm p\mp1)\varphi}(\sin\theta)^{p-1\pm n}\times\frac{\mathrm{d}^{p-1}}{\mathrm{d}(\cos\theta)^{p-1}}[(\sin\theta)^{\mp n}F(\theta)] \tag{20}$$

et montrons à partir de là qu'elle est également valable pour p. Dans ce but, appliquons $L_\pm$ aux deux membres de (20) ; en ce qui concerne le second membre, on peut utiliser la formule (15), en y effectuant les substitutions :

$$\begin{aligned}
&n \Longrightarrow n\pm p\mp1\\
&F(\theta) \Longrightarrow (\sin\theta)^{p-1\pm n}\frac{\mathrm{d}^{p-1}}{\mathrm{d}(\cos\theta)^{p-1}}[(\sin\theta)^{\mp n}F(\theta)]
\end{aligned} \tag{21}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned}(L_\pm)^p[\mathrm{e}^{in\varphi}F(\theta)] &= (\mp\hbar)^p\mathrm{e}^{i(n\pm p)\varphi}(\sin\theta)^{\pm n+p} \\ &\quad\times\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(\cos\theta)}\left\{(\sin\theta)^{\mp n-p+1}(\sin\theta)^{p-1\pm n}\frac{\mathrm{d}^{p-1}}{\mathrm{d}(\cos\theta)^{p-1}}[(\sin\theta)^{\mp n}F(\theta)]\right\} \\ &= (\mp\hbar)^p\mathrm{e}^{i(n\pm p)\varphi}(\sin\theta)^{p\pm n}\frac{\mathrm{d}^p}{\mathrm{d}(\cos\theta)^p}[(\sin\theta)^{\mp n}F(\theta)] \qquad (22)\end{aligned}$$

La formule (16) est donc démontrée par récurrence.

β. *Calcul de $Y_l^m(\theta,\varphi)$ à partir de $Y_l^l(\theta,\varphi)$*

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le Chapitre VI (§ D-1-c-α), on impose aux harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta,\varphi)$ de vérifier :

$$\begin{aligned}L_\pm Y_l^m(\theta,\varphi) &= \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm 1)}\; Y_l^{m\pm 1}(\theta,\varphi) \\ &= \hbar\sqrt{l(l\mp m)(l\pm m+1)}\; Y_l^{m\pm 1}(\theta,\varphi) \qquad (23)\end{aligned}$$

Ces relations assurent automatiquement que $Y_l^{m\pm 1}$ est normée si Y_l^m l'est, et fixent les phases relatives des harmoniques sphériques correspondant à la même valeur de l et des valeurs de m différentes.

En particulier, nous pouvons calculer $Y_l^m(\theta,\varphi)$ à partir de $Y_l^l(\theta,\varphi)$ en utilisant l'opérateur L_- donné en (1) et la formule (23) : nous obtiendrons ainsi directement une fonction $Y_l^m(\theta,\varphi)$ normée et dont la phase sera déterminée à partir de la convention que nous avons posée pour $Y_l^l(\theta,\varphi)$ [formule (14)]. Pour passer de $Y_l^l(\theta,\varphi)$ à $Y_l^m(\theta,\varphi)$, il faut appliquer $(l-m)$ fois l'opérateur L_- ; d'après (23), on obtient ainsi :

$$\begin{aligned}&(L_-)^{l-m}Y_l^l(\theta,\varphi) \\ &\quad = (h)^{l-m}\sqrt{(2l)(1)\times(2l-1)(2)\times ...\times(l+m+1)(l-m)}\; Y_l^m(\theta,\varphi) \qquad (24)\end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}}\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m} Y_l^l(\theta,\varphi) \qquad (25)$$

Finalement, en utilisant l'expression (4) de $Y_l^l(\theta,\varphi)$ [le coefficient c_l étant donné par (14)] et la formule (16) (avec $n=l$ et $p=l-m$), on peut expliciter (25) sous la forme :

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+l}{4\pi}\,\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}\;\mathrm{e}^{im\varphi}(\sin\theta)^{-m}\frac{\mathrm{d}^{l-m}}{\mathrm{d}(\cos\theta)^{l-m}}(\sin\theta)^{2l} \qquad (26)$$

γ. *Calcul de $Y_l^m(\theta,\varphi)$ à partir de $Y_l^{-l}(\theta,\varphi)$*

Pour obtenir l'expression (26), nous sommes partis du résultat du § 1-a. Bien entendu, on peut tout aussi bien calculer d'abord $Y_l^{-l}(\theta,\varphi)$ et utiliser ensuite l'opérateur L_+. L'expression de Y_l^m que l'on obtient ainsi est différente de (26), quoique parfaitement équivalente.

Calculons[1] donc $Y_l^{-l}(\theta,\varphi)$ à partir de (26). Comme :

$$(\sin\theta)^{2l} = (1-\cos^2\theta)^l \tag{27}$$

est un polynôme de degré $2l$ en $\cos\theta$, seul son terme de plus haut degré contribue à $Y_l^{-l}(\theta,\varphi)$:

$$\frac{\mathrm{d}^{2l}}{\mathrm{d}(\cos\theta)^{2l}}\,(\sin\theta)^{2l} = (-1)^l\,(2l)! \tag{28}$$

On trouve donc immédiatement :

$$Y_l^{-l}(\theta,\varphi) = \frac{1}{2^l l!}\sqrt{\frac{(2l+l)!}{4\pi}}\;\mathrm{e}^{-il\varphi}(\sin\theta)^l \tag{29}$$

La fonction $Y_l^m(\theta,\varphi)$ peut alors être obtenue en appliquant $(l+m)$ fois l'opérateur L_+ sur $Y_l^{-l}(\theta,\varphi)$. En utilisant (23) et (16), on aboutit finalement à :

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\;\mathrm{e}^{im\varphi}(\sin\theta)^m\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}(\cos\theta)^{l+m}}\,(\sin\theta)^{2l} \tag{30}$$

1-c. Expression explicite des harmoniques sphériques pour les valeurs $l=0$, 1 et 2

Les formules générales (26) et (30) donnent facilement les harmoniques sphériques pour les premières valeurs de l :

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tag{31}$$

$$\begin{cases} Y_1^{\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\,\sin\theta\;\mathrm{e}^{\pm i\varphi} \\ Y_1^0(\theta,\varphi) = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\,\cos\theta \end{cases} \tag{32}$$

$$\begin{cases} Y_2^{\pm2}(\theta,\varphi) = \sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\,\sin^2\theta\;\mathrm{e}^{\pm2i\varphi} \\ Y_2^{\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\,\sin\theta\cos\theta\;\mathrm{e}^{\pm i\varphi} \\ Y_2^0(\theta,\varphi) = \sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}\,(3\cos^2\theta-1) \end{cases} \tag{33}$$

1. On pourrait évidemment calculer Y_l^{-l} à partir de l'équation :

$$L_-Y_l^{-l}(\theta,\varphi) = 0$$

Toutefois, sa phase resterait alors arbitraire. En utilisant (26), nous allons déterminer complètement $Y_l^{-l}(\theta,\varphi)$ et sa phase sera une conséquence de la convention que nous avons choisie au § 1-a.

2. Propriétés des harmoniques sphériques

2-a. Relations de récurrence

Par construction même, les harmoniques sphériques vérifient les relations (23), c'est-à-dire, compte tenu de (1) :

$$\mathrm{e}^{\pm i\varphi}\left[\pm\frac{\partial}{\partial\theta}-m\mathrm{cotg}\theta\right]Y_l^m(\theta,\varphi)=\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}\;Y_l^{m\pm1}(\theta,\varphi) \tag{34}$$

Notons d'autre part la formule suivante, qui est souvent utile :

$$\cos\theta\;Y_l^m(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}\;Y_{l+1}^m(\theta,\varphi)+\sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}\;Y_{l-1}^m(\theta,\varphi) \tag{35}$$

On peut donner de cette relation une démonstration élémentaire, dont voici les grandes lignes. D'après (25) :

$$\cos\theta\;Y_l^m=\sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!)(l+m)!}}\cos\theta\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m}Y_l^l(\theta,\varphi) \tag{36}$$

Or il est facile de vérifier, en utilisant l'expression (1) de L_-, que :

$$[L_-\;,\;\cos\theta]=\hbar\mathrm{e}^{-i\varphi}\sin\theta \tag{37}$$

et :

$$[L_-\;,\;\mathrm{e}^{-i\varphi}\sin\theta]=0 \tag{38}$$

Un raisonnement par récurrence permet alors de calculer le commutateur de $(L_-/\hbar)^k$ avec $\cos\theta$; en effet, si l'on suppose que :

$$\left[\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k-1},\;\cos\theta\right]=(k-1)\mathrm{e}^{i\varphi}\sin\theta\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k-2} \tag{39}$$

on obtient :

$$\begin{aligned}\left[\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k},\;\cos\theta\right]&=\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k-1}\left[\frac{L_-}{\hbar}\;,\;\cos\theta\right]+\left[\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k-1},\;\cos\theta\right]\frac{L_-}{\hbar}\\&=\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k-1}\mathrm{e}^{-i\varphi}\sin\theta+(k-1)\mathrm{e}^{-i\varphi}\sin\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k-1}\end{aligned} \tag{40}$$

c'est-à-dire :

$$\left[\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k},\;\cos\theta\right]=k\;\mathrm{e}^{-i\varphi}\sin\theta\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k-1}=k\;\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k-1}\mathrm{e}^{-i\varphi}\sin\theta \tag{41}$$

Cette égalité est donc établie par récurrence. On peut l'utiliser pour écrire (36) sous la forme :

$$\cos\theta\;Y_l^m=\sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}}\left[\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m}\cos\theta\;Y_l^l-(l-m)\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m-1}\mathrm{e}^{-i\varphi}\sin\theta\;Y_l^l\right]$$

(42)

En utilisant (4) et (14), on montre aisément que :

$$e^{-i\varphi} \sin\theta \; Y_l^l = -\sqrt{\frac{2l+1}{2l}} \; (1-\cos^2\theta) \; Y_{l-1}^{l-1} \tag{43}$$

Si l'on calcule alors, à partir de la formule générale (26), l'expression explicite de Y_{l+1}^l et Y_{l+1}^{l-1} , on trouve que :

$$\cos\theta \; Y_l^l = \frac{1}{\sqrt{2l+3}} \; Y_{l+1}^l \tag{44a}$$

$$\cos^2\theta \; Y_{l-1}^{l-1} = \frac{2}{2l+1}\sqrt{\frac{l}{2l+3}} \; Y_{l+1}^{l-1} + \frac{1}{2l+1} \; Y_{l-1}^{l-1} \tag{44b}$$

Il suffit de reporter les égalités (43) et (44) dans (42) et d'utiliser (23) pour aboutir à la relation (35).

2-b. Relations d'orthonormalisation et de fermeture

Du fait même de la construction que nous avons utilisée, les harmoniques sphériques constituent un ensemble de fonctions normées, et qui sont de plus orthogonales entre elles puisqu'elles sont fonctions propres des opérateurs hermitiques $\mathbf{L}^2$ et L_z avec des valeurs propres différentes ; la relation d'orthonormalisation correspondante s'écrit :

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \; Y_l^{m*}(\theta,\varphi) \; Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi) = \delta_{ll'} \; \delta_{mm'} \tag{45}$$

On peut montrer (nous l'admettrons ici) que toute fonction de θ et φ de carré sommable se développe d'une façon et d'une seule sur les harmoniques sphériques :

$$f(\theta,\varphi) = \sum_l \sum_m c_{l,m} \; Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{46}$$

avec :

$$c_{l,m} = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \; Y_l^{m*}(\theta,\varphi) f(\theta,\varphi) \tag{47}$$

L'ensemble des harmoniques sphériques constitue donc une base orthonormée dans l'espace des fonctions de θ et φ de carré sommable, ce que l'on peut exprimer par la relation de fermeture :

$$\sum_l \sum_m Y_l^m(\theta,\varphi) \; Y_l^{m*}(\theta',\varphi') = \delta(\cos\theta - \cos\theta') \; \delta(\varphi-\varphi') \tag{48}$$

2-c. Parité

L'opération de parité sur une fonction définie dans l'espace ordinaire consiste (cf. Complément F_{II}) à remplacer dans cette fonction les coordonnées du point courant de l'espace par celles de son symétrique par rapport à l'origine des axes de référence :

$$\mathbf{r} \Longrightarrow -\mathbf{r} \tag{49}$$

En coordonnées sphériques, cette opération se traduit par les substitutions (Fig. 2 du Chapitre VI) :

$$\begin{aligned} r &\Longrightarrow r \\ \theta &\Longrightarrow \pi - \theta \\ \varphi &\Longrightarrow \pi + \varphi \end{aligned} \tag{50}$$

Par conséquent, si l'on a rapporté l'espace des fonctions d'onde d'une particule sans spin à une base standard (§ D-1-d du Chapitre VI), la partie radiale des fonctions de base $\psi_{k,l,m}(\boldsymbol{r})$ est inchangée dans l'opération de parité, et leur transformation provient uniquement de celle des harmoniques sphériques, que nous allons maintenant préciser.

Remarquons tout d'abord que, dans le changement (50) :

$$\begin{aligned} \sin\theta &\Longrightarrow \sin\theta \\ \cos\theta &\Longrightarrow -\cos\theta \\ \mathrm{e}^{im\varphi} &\Longrightarrow (-1)^m \mathrm{e}^{im\varphi} \end{aligned} \tag{51}$$

Dans ces conditions, la fonction $Y_l^l(\theta, \varphi)$ que nous avons calculée au § 1-a se transforme en :

$$Y_l^l(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \; Y_l^l(\theta, \varphi) \tag{52}$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\theta} &\Longrightarrow -\frac{\partial}{\partial\theta} \\ \frac{\partial}{\partial\varphi} &\Longrightarrow \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned} \tag{53}$$

(51) et (53) montrent que les opérateurs L_+ et L_- [formules (1)] restent inchangés [ceci signifie que L_+ et L_- sont des opérateurs pairs, au sens que nous avons défini dans le Complément F_{II} (§ 2-a)]. Par conséquent, d'après le résultat (52) et la formule (25) qui nous a permis de calculer $Y_l^m(\theta, \varphi)$:

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \; Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{54}$$

Les harmoniques sphériques sont donc des fonctions de parité définie et indépendante de m : elles sont paires pour l pair, impaires pour l impair.

2-d. Conjugaison complexe

A cause de leur dépendance en φ, les harmoniques sphériques sont des fonctions à valeurs complexes. On voit directement, en comparant les expressions (26) et (30), que :

$$[Y_l^m(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m \; Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \tag{55}$$

2-e. Lien entre les harmoniques sphériques et les polynômes de Legendre ainsi que fonctions associées

La dépendance en θ des harmoniques sphériques est celle de fonctions connues sous le nom de polynômes de Legendre et fonctions de Legendre associées. Il n'est pas question ici de démontrer ni même d'énumérer toutes les propriétés de ces fonctions, mais simplement d'indiquer leur relation avec les harmoniques sphériques.

α. $Y_l^0(\theta)$ est proportionnelle à un polynôme de Legendre

Pour $m = 0$, les formules (26) et (30) donnent :

$$Y_l^0(\theta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}(\cos\theta)^l}(\sin\theta)^{2l} \tag{56}$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$Y_l^0(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}P_l(\cos\theta) \tag{57}$$

en posant :

$$P_l(u) = \frac{(-1)^l}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}u^l}(1-u^2)^l \tag{58}$$

D'après sa définition (58), on voit que $P_l(u)$ est un polynôme de degré l en u, et de parité [2] $(-1)^l$:

$$P_l(-u) = (-l)^l P_l(u) \tag{59}$$

$P_l(u)$ est le polynôme de Legendre de degré l. On montre facilement qu'il admet l zéros dans l'intervalle $[-1, +1]$, et que le coefficient numérique, dans (58), assure que :

$$P_l(1) = 1 \tag{60}$$

On peut démontrer également que les polynômes de Legendre forment un ensemble de fonctions orthogonales :

$$\int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u\; P_l(u)\; P_{l'}(u) = \int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\; P_l(\cos\theta)\; P_{l'}(\cos\theta) = \frac{2}{2l+1}\,\delta_{ll'} \tag{61}$$

sur lesquelles peuvent être développées les fonctions de θ seul :

$$f(\theta) = \sum_l c_l\; P_l(\cos\theta) \tag{62}$$

avec :

$$c_l = \frac{2l+1}{2}\int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\; P_l(\cos\theta)\; f(\theta) \tag{63}$$

2. Il s'agit de la parité par rapport à la variable u. Remarquons cependant que l'opération de parité dans l'espace [formules (50)] revient à changer $\cos\theta$ en $-\cos\theta$; la propriété (59) se traduit alors par :

$$Y_l^0(\pi - \theta) = (-1)^l\; Y_l^0(\theta)$$

qui est un cas particulier de (54).

Remarque:

D'après (57) et (60) :

$$Y_l^0(0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \tag{64}$$

Comme nous l'avons signalé au § 1-a, la convention de phase que nous avons choisie pour $Y_l^l(\theta, \varphi)$ donne une valeur réelle et positive à $Y_l^0(0)$.

β. *$Y_l^m(\theta, \varphi)$ est proportionnelle à une fonction de Legendre associée*

Pour m positif, on peut obtenir $Y_l^m(\theta, \varphi)$ par application de L_+ sur $Y_l^0(\theta)$; compte tenu de (23) :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(1-m)!}{(1+m)!}} \left(\frac{L_+}{\hbar}\right)^m Y_l^0(\theta) \qquad (m \geq 0) \tag{65}$$

En utilisant les formules (1) et (16), on trouve ainsi :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(1+m)!}}\, P_l^m(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{im\varphi} \qquad (m \geq 0) \tag{66}$$

où P_l^m est une fonction de Legendre associée, définie par :

$$P_l^m(u) = \sqrt{(1-u^2)^m}\, \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}u^m} P_l(u) \qquad (-1 \leq u \leq +1) \tag{67}$$

$P_l^m(u)$ est le produit de $\sqrt{(1-u^2)^m}$ par un polynôme de degré $(l-m)$ et de parité $(-1)^{l-m}$; $P_l^0(u)$ coïncide avec le polynôme de Legendre $P_l(u)$. L'ensemble des $P_l^m(u)$ pour m fixé constitue un système orthogonal de fonctions :

$$\int_{-1}^{+1} \mathrm{d}u\; P_l^m(u)\; P_{l'}^m(u) = \int_0^{\pi} \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\; P_l^m(\cos\theta)\; P_{l'}^m(\cos\theta) = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}\, \delta_{ll'} \tag{68}$$

sur lequel on peut développer les fonctions de θ seul.

La formule (66) est valable pour m positif (ou nul) ; pour m négatif, il suffit d'utiliser la relation (55) pour obtenir :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(1-m)!}}\, P_l^{-m}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{im\varphi} \qquad (m < 0) \tag{69}$$

γ. *Théorème d'addition des harmoniques sphériques*

Considérons deux directions quelconques Ou' et Ou'' de l'espace, repérées respectivement par les angles polaires (θ', φ') et (θ'', φ''), et désignons par α l'angle entre ces deux directions. On peut démontrer la relation suivante :

$$\frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\alpha) = \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m\, Y_l^m(\theta', \varphi')\, Y_l^{-m}(\theta'', \varphi'') \tag{70}$$

(où P_l est le polynôme de Legendre de degré l), connue sous le nom de “théorème d’addition des harmoniques sphériques”.

Nous allons indiquer les principales étapes d’une démonstration élémentaire de la relation (70). Remarquons tout d’abord que, si $\cos\alpha$ est exprimé en fonction des angles polaires (θ', φ') et (θ'', φ''), le premier membre de (70) peut être considéré comme une fonction de θ' et φ' ; il est donc développable sur les harmoniques sphériques $Y_{l'}^{m'}(\theta', \varphi')$. Les coefficients de ce développement, qui sont bien sûr des fonctions des deux autres variables θ'' et φ'', peuvent également être développés sur les harmoniques sphériques $Y_{l''}^{m''}(\theta'', \varphi'')$ On doit donc avoir :

$$\frac{2l+1}{4\pi}\ P_l(\cos\alpha) = \sum_{l',m'}\sum_{l'',m''} c_{l',m';l'',m''}\ Y_{l'}^{m'}(\theta', \varphi')\ Y_{l''}^{m''}(\theta'', \varphi'') \tag{71}$$

le problème étant de calculer les coefficients $c_{l',m';l'',m''}$. On peut les obtenir par le raisonnement suivant :

(i) En premier lieu, ces coefficients ne sont différents de zéro que pour :

$$l' = l'' = l \tag{72}$$

Pour le montrer, fixons d’abord la direction Ou'' ; $P_l(\cos\alpha)$ ne dépend plus alors que de θ' et φ’. Si l’axe Oz est choisi suivant Ou'', $\cos\alpha = \cos\theta'$ et $P_l(\cos\alpha)$ est proportionnel à $Y_l^0(\theta')$ [*cf.* relation (57)] ; on passe au cas général où Ou'' a une direction quelconque en effectuant une rotation qui amène Oz sur cette direction : $\cos\alpha$ reste inchangé, et donc aussi $P_l(\cos\alpha)$; comme les opérateurs de rotation (Complément B_{VI}, § 3-c-γ) commutent avec $\mathbf{L}^2$, la transformée de $Y_l^0(\theta')$ reste une fonction propre de $\mathbf{L}^2$ avec la valeur propre $l(l+1)\hbar^2$, c’est-à-dire une combinaison linéaire des harmoniques sphériques $Y_{l'}^{m'}(\theta', \varphi')$; on a donc $l' = l$. On établirait de façon analogue que $l'' = l$.

(ii) Dans une rotation de l’ensemble des deux directions Ou' et Ou'' d’un angle β autour de Oz, l’angle α n’est pas modifié, pas plus que θ' et θ'', alors que φ' et φ'' deviennent $\varphi' + \beta$ et $\varphi'' + \beta$. Le premier membre de (71) garde donc sa valeur, et chaque terme du deuxième est multiplié par $\mathrm{e}^{i(m'+m'')\beta}$. Par conséquent, les seuls coefficients non nuls dans la somme du deuxième membre sont ceux qui vérifient :

$$m' + m'' = 0 \tag{73}$$

(iii) En combinant les résultats (72) et (73), on voit que l’on peut écrire la formule (71) sous la forme :

$$\frac{2l+1}{4\pi}\ P_l(\cos\alpha) = \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m c_m\ Y_l^m(\theta', \varphi')\ Y_l^{-m}(\theta'', \varphi'') \tag{74}$$

Si l’on fait $\theta' = \theta''$ et $\varphi' = \varphi''$, on obtient d’après (60) :

$$\frac{2l+1}{4\pi} = \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m c_m\ Y_l^m(\theta', \varphi')\ Y_l^{-m}(\theta', \varphi') \tag{75}$$

Comme $(-1)^m Y_l^{-m}$ n’est autre que Y_l^{m*}, l’intégration des deux membres de la relation (75) sur $\mathrm{d}\Omega' = \sin\theta'\mathrm{d}\theta'\mathrm{d}\varphi'$ donne, compte tenu de la relation d’orthonormalisation (45) :

$$2l + 1 = \sum_{m=-l}^{+l} c_m \tag{76}$$

Prenons d'autre part le carré du module des deux membres de (74), et intégrons sur $d\Omega'$ et $d\Omega''$. En utilisant la relation (45), on voit facilement que le deuxième membre donne ainsi $\sum_{m=-l}^{+l} |c_m|^2$. En ce qui concerne le premier membre, on peut encore tirer parti de l'invariance de l'angle α dans les rotations pour montrer que $\int d\Omega' |P_l(\cos\alpha)|^2$ est en fait indépendante de (θ'', φ'') ; si l'on prend alors, pour calculer cette intégrale, Ou'' suivant Oz, on trouve d'après la relation (61) :

$$\int d\Omega' \; |P_l(\cos\alpha)|^2 = \int d\Omega \; |P_l(\cos\alpha)|^2 = 2\pi \times \frac{2}{2l+1} \tag{77}$$

L'intégration sur $d\Omega''$ est alors immédiate. On aboutit donc à une deuxième relation entre les coefficients c_m :

$$2l + 1 = \sum_{m=-l}^{+l} |c_m|^2 \tag{78}$$

(*iv*) Les équations (76) et (78) suffisent à déterminer les $(2l + 1)$ coefficients c_m : ils sont tous égaux à 1. Pour le montrer, considérons, dans un espace vectoriel normé à $(2l + 1)$ dimensions, le vecteur $\mathbf{X}$ de composantes $x_m = c_m/\sqrt{2l+1}$ et le vecteur $\mathbf{Y}$ de composantes $y_{\mathbf{m}} = 1/\sqrt{2l+1}$. L'inégalité de Schwarz indique que :

$$(\mathbf{X}^* \cdot \mathbf{X})(\mathbf{Y}^* \cdot \mathbf{Y}) \geq |\mathbf{Y}^* \cdot \mathbf{X}|^2 \tag{79}$$

l'égalité étant réalisée si et seulement si $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ sont proportionnels. Or (76) et (78) montrent qu'elle est effectivement réalisée ; x_m et c_m sont donc indépendants de m comme y_m, et l'on a nécessairement $c_m = 1$. Ceci termine la démonstration de la formule (70).

Références et conseils de lecture :

Messiah (1.17), App. B, § IV ; Arfken (10.4), Chap. 12 ; Edmonds (2.21), Table 1 ; Butkov (10.8), Chap. 9, §§ 5 et 8 ; Whittaker et Watson (10.12), Chap. XV ; Bateman (10.39), Chap. III ; Bass (10.1), vol. I, § 17-7.

Complément B_{VI}

Moment cinétique et rotations

1. Introduction

Nous avons indiqué dans le Chapitre VI (§ B-2) que les relations de commutation entre composantes d'un moment cinétique traduisent en fait les propriétés géométriques des rotations dans l'espace ordinaire à trois dimensions. C'est ce que nous nous proposons de montrer dans ce complément, en précisant le lien qui existe entre les rotations et les opérateurs de moment cinétique.

Considérons un système physique (S) dont l'état quantique, à un instant donné, est caractérisé par le ket $|\psi\rangle$ de l'espace des états $\mathcal{E}$. Effectuons sur ce système une rotation $\mathscr{R}$; dans sa nouvelle position, l'état du système est décrit par un ket $|\psi'\rangle$ différent de $|\psi\rangle$. Il s'agit, connaissant la transformation géométrique $\mathscr{R}$, de déterminer $|\psi'\rangle$ à partir de $|\psi\rangle$. Nous verrons que la solution de ce problème est la suivante : à toute rotation géométrique $\mathscr{R}$ on peut associer un opérateur linéaire R agissant dans l'espace des états $\mathcal{E}$ et tel que :

$$|\psi'\rangle = R|\psi\rangle \tag{1}$$

Insistons d'emblée sur la nécessité de bien distinguer la rotation géométrique $\mathscr{R}$, opérant dans l'espace ordinaire, de son "image" R, agissant dans l'espace des états :

$$\mathscr{R} \Longrightarrow R \tag{2}$$

Nous allons commencer (§ 2) par rappeler les principales propriétés des rotations géométriques $\mathscr{R}$; il n'est pas question d'entreprendre ici leur étude détaillée, mais simplement de noter quelques résultats qui nous seront utiles par la suite. Puis, dans le § 3, nous utiliserons l'exemple simple d'une particule sans spin pour définir de façon précise les opérateurs de rotation R, étudier leurs propriétés les plus importantes, et montrer leur lien avec les opérateurs de moment cinétique $\mathbf{L}$; nous pourrons alors interpréter les relations de commutation entre composantes du moment cinétique $\mathbf{L}$ comme l'image, dans l'espace $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$, des caractéristiques purement géométriques des rotations $\mathscr{R}$. Nous généraliserons ensuite (§ 4) ces notions à des systèmes quantiques quelconques. Dans le § 5, nous examinerons le comportement, lors d'une rotation du système considéré, des observables qui décrivent les grandeurs physiques mesurables sur ce système ; ceci nous amènera à une classification des observables suivant la manière dont elles se transforment au cours d'une rotation (observables scalaires, vectorielles, tensorielles). Enfin, dans le § 6, nous aborderons succinctement le problème de l'invariance par rotation, et indiquerons quelques conséquences importantes de cette invariance.

2. Etude succincte des rotations géométriques $\mathscr{R}$

2-a. Définition. Paramétrisation

Une rotation $\mathscr{R}$ est une transformation biunivoque de l'espace à trois dimensions qui conserve un point de cet espace, les angles, les distances, ainsi que le sens des trièdres [1]. Nous nous intéressons ici à l'ensemble des rotations qui conservent un point O donné, que nous prendrons pour origine des axes. Une rotation peut alors être caractérisée par *l'axe de rotation* (donné par son vecteur unitaire $\mathbf{u}$ ou ses angles polaires θ et φ) et l'*angle de rotation* $\alpha (0 \leq \alpha < 2\pi)$. Pour déterminer une rotation, il faut donc trois paramètres, que l'on prend quelquefois comme les composantes du vecteur :

$$\boldsymbol{\alpha} = \alpha\, \mathbf{u} \tag{3}$$

dont le module est égal à l'angle de rotation et dont la direction et le sens définissent l'axe de rotation (signalons que l'on peut également caractériser une rotation par la donnée de trois angles, dits angles d'Euler). Nous noterons $\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha)$ la rotation géométrique d'un angle α autour de l'axe défini par le vecteur unitaire $\mathbf{u}$.

L'ensemble des rotations $\mathscr{R}$ constitue un groupe : le produit de deux rotations (c'est-à-dire la transformation qui résulte de l'application successive de ces deux rotations) est encore une rotation ; il existe une rotation identité (rotation d'un angle nul autour d'un axe quelconque) ; à toute rotation $\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha)$ on peut associer une rotation inverse, qui est $\mathscr{R}_{-\mathbf{u}}(\alpha)$. Le groupe des rotations n'est pas commutatif :

1. On impose cette dernière propriété pour exclure les symétries par rapport à un point ou à un plan.

en général, le produit de deux rotations dépend de l'ordre dans lequel elles sont appliquées[2] :

$$\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha)\,\mathscr{R}_{\mathbf{u}'}(\alpha') \neq \mathscr{R}_{\mathbf{u}'}(\alpha')\,\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) \tag{4}$$

Rappelons toutefois que deux rotations effectuées autour du même axe commutent toujours :

$$\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha)\,\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha') = \mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha')\,\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) = \mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha+\alpha') \tag{5}$$

2-b. Rotations infinitésimales

On appelle rotation infinitésimale une rotation infiniment voisine de l'identité, c'est-à-dire une rotation $\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\mathrm{d}\alpha)$ d'un angle infinitésimal $\mathrm{d}\alpha$ autour d'un axe quelconque $\mathbf{u}$. On voit aisément que le vecteur transformé, par la rotation infinitésimale $\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\mathrm{d}\alpha)$, d'un vecteur $\mathbf{OM}$ donné s'écrit, au premier ordre en $\mathrm{d}\alpha$:

$$\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\mathrm{d}\alpha)\,\mathbf{OM} = \mathbf{OM} + \mathrm{d}\alpha\ \mathbf{u}\times\mathbf{OM} \tag{6}$$

Toute rotation finie peut être décomposée en une infinité de rotations infinitésimales, puisque l'angle de rotation peut varier de façon continue et que, d'après (5) :

$$\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha+\mathrm{d}\alpha) = \mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha)\,\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\mathrm{d}\alpha) = \mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\mathrm{d}\alpha)\,\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) \tag{7}$$

où $\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\mathrm{d}\alpha)$ est une rotation infinitésimale. On peut ainsi ramener l'étude du groupe des rotations à celle des rotations infinitésimales[3].

Avant de terminer ce rapide tour d'horizon sur les propriétés des rotations géométriques, notons l'égalité suivante, qui nous sera utile plus loin :

$$\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(-\mathrm{d}\alpha')\,\mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(\mathrm{d}\alpha)\,\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(\mathrm{d}\alpha')\,\mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(-\mathrm{d}\alpha) = \mathscr{R}_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\alpha') \tag{8}$$

où $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ et $\mathbf{e}_z$ désignent les vecteurs unitaires des trois axes de coordonnées Ox, Oy et Oz respectivement. Si $\mathrm{d}\alpha$ et $\mathrm{d}\alpha'$ sont des angles infiniment petits du premier ordre, cette égalité est exacte au deuxième ordre inclus. Elle précise, dans un cas particulier, la structure non commutative du groupe des rotations.

Pour démontrer la relation (8), appliquons son premier membre à un vecteur $\mathbf{OM}$ quelconque, et utilisons la formule (6) pour trouver le vecteur $\mathbf{OM}'$ transformé de $\mathbf{OM}$ par l'action successive des quatre rotations infinitésimales. On peut remarquer d'emblée que, si $\mathrm{d}\alpha$ est nul, le premier membre de (8) se réduit au produit $\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(-\mathrm{d}\alpha')\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(\mathrm{d}\alpha')$, qui est égal à l'identité [voir (5)] ; le vecteur $\mathbf{OM}'-\mathbf{OM}$ doit donc être proportionnel à $\mathrm{d}\alpha'$; pour une raison analogue, il doit aussi être proportionnel à $d\alpha'$; par conséquent, la différence $\mathbf{OM}'-\mathbf{OM}$ est en $\mathrm{d}\alpha\ \mathrm{d}\alpha'$.

---

2. Lorsqu'on écrit $\mathscr{R}_2\mathscr{R}_1$, cela signifie qu'il faut effectuer en premier la rotation $\mathscr{R}_1$, puis appliquer $\mathscr{R}_2$ au résultat obtenu.

3. Toutefois, en se limitant aux rotations infinitésimales, on perd de vue une propriété "globale" du groupe des rotations finies, à savoir qu'une rotation d'angle 2π est la transformation identité. Ceci a pour résultat que les opérateurs de rotation (voir §§ 3 et 4) construits à partir des opérateurs infinitésimaux ne possèdent pas toujours cette propriété globale : dans certains cas (voir Complément $\mathrm{A_{IX}}$), l'opérateur associé à une rotation d'angle 2π n'est pas l'opérateur unité, mais son opposé.

Donc, pour calculer $\mathbf{OM}'$, il suffit de se limiter au premier ordre par rapport à chacun des deux angles infinitésimaux $\mathrm{d}\alpha$ et $\mathrm{d}\alpha'$ séparément. Tout d'abord, d'après (6) :

$$\mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(-\mathrm{d}\alpha)\ \mathbf{OM} = \mathbf{OM} - \mathrm{d}\alpha\ \mathbf{e}_x \times \mathbf{OM} \tag{9}$$

Il faut ensuite appliquer $\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(\mathrm{d}\alpha')$ à ce vecteur, ce qui peut se faire en utilisant à nouveau la relation (6) :

$$\begin{aligned}\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(\mathrm{d}\alpha')\ \mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(-\mathrm{d}\alpha)\ \mathbf{OM}&\\ &=(\mathbf{OM} - \mathrm{d}\alpha\ \mathbf{e}_x \times \mathbf{OM}) + \mathrm{d}\alpha'\ \mathbf{e}_y \times (\mathbf{OM} - \mathrm{d}\alpha\ \mathbf{e}_x \times \mathbf{OM})\\ &=\mathbf{OM} - \mathrm{d}\alpha\ \mathbf{e}_x \times \mathbf{OM} + \mathrm{d}\alpha'\ \mathbf{e}_y \times \mathbf{OM} - \mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\alpha'\ \mathbf{e}_y \times (\mathbf{e}_x \times \mathbf{OM})\end{aligned} \tag{10}$$

L'effet de $\mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(\mathrm{d}\alpha)$ sur le vecteur figurant au second membre de (10) revient à ajouter à ce vecteur les termes infinitésimaux suivants :

$$\mathrm{d}\alpha\ \mathbf{e}_x \times \mathbf{OM} + \mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\alpha'\ \mathbf{e}_x \times (\mathbf{e}_y \times \mathbf{OM}) \tag{11}$$

obtenus en multipliant vectoriellement le deuxième membre de (10) par $\mathrm{d}\alpha\ \mathbf{e}_x$ et en ne retenant que les termes du premier ordre en $\mathrm{d}\alpha$. Donc :

$$\begin{aligned}\mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(\mathrm{d}\alpha)\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(\mathrm{d}\alpha')\mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(-\mathrm{d}\alpha)\ \mathbf{OM}&\\ = \mathbf{OM} + \mathrm{d}\alpha'\ \mathbf{e}_y \times \mathbf{OM} + \mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\alpha'[\mathbf{e}_x \times (\mathbf{e}_y \times \mathbf{OM}) - \mathbf{e}_y \times (\mathbf{e}_x \times \mathbf{OM})]&\end{aligned} \tag{12}$$

Finalement, $\mathbf{OM}'$ est égal à la somme du vecteur que nous venons d'obtenir et de son produit vectoriel par $-\mathrm{d}\alpha'\mathbf{e}_y$; au premier ordre en $\mathrm{d}\alpha'$, ce produit vectoriel s'écrit simplement :

$$-\mathrm{d}\alpha'\ \mathbf{e}_y \times \mathbf{OM} \tag{13}$$

ce qui entraîne que :

$$\begin{aligned}\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(-\mathrm{d}\alpha')\mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(\mathrm{d}\alpha)\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(\mathrm{d}\alpha')\mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(-\mathrm{d}\alpha)\ \mathbf{OM}&\\ = \mathbf{OM} + \mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\alpha'[\mathbf{e}_x \times (\mathbf{e}_y \times \mathbf{OM}) - \mathbf{e}_y \times (\mathbf{e}_x \times \mathbf{OM})]&\end{aligned} \tag{14}$$

Il est alors facile de transformer les doubles produits vectoriels pour aboutir à :

$$\begin{aligned}\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(-\mathrm{d}\alpha')\mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(\mathrm{d}\alpha)\mathscr{R}_{\mathbf{e}_y}(\mathrm{d}\alpha')\mathscr{R}_{\mathbf{e}_x}(-\mathrm{d}\alpha)\ \mathbf{OM} &= \mathbf{OM} + \mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\alpha'\ \mathbf{e}_z \times \mathbf{OM}\\ &= \mathscr{R}_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\alpha')\ \mathbf{OM}\end{aligned} \tag{15}$$

Cette égalité étant vraie pour un vecteur $\mathbf{OM}$ quelconque, la formule (8) est démontrée.

3. Opérateurs de rotation dans l'espace des états. Exemple d'une particule sans spin

Nous considérons dans ce paragraphe un système physique constitué d'une seule particule (sans spin) évoluant dans l'espace à trois dimensions.

3-a. Existence et définition des opérateurs de rotation

A un instant donné, l'état quantique de la particule est caractérisé, dans l'espace des états $\mathscr{E}_{\mathbf{r}}$, par le ket $|\psi\rangle$ auquel est associée la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\psi\rangle$. Effectuons sur le système une rotation $\mathscr{R}$ qui fait correspondre au point $\mathbf{r}_0(x_0, y_0, z_0)$ de l'espace le point $\mathbf{r}'_0(x'_0, y'_0, z'_0)$ tel que :

$$\mathbf{r}'_0 = \mathscr{R}\mathbf{r}_0 \tag{16}$$

Soit $|\psi'\rangle$ le vecteur d'état du système après rotation, et $\psi'(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\psi'\rangle$ la fonction d'onde correspondante. Il est naturel de supposer que la valeur de la fonction d'onde initiale $\psi(\mathbf{r})$ au point $\mathbf{r}_0$ se retrouve après rotation comme valeur de la fonction d'onde finale $\psi'(\mathbf{r})$ au point $\mathbf{r}'_0$ donné par (16) :

$$\psi'(\mathbf{r}'_0) = \psi(\mathbf{r}_0) \tag{17}$$

c'est-à-dire :

$$\psi'(\mathbf{r}'_0) = \psi(\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}'_0) \tag{18}$$

Cette équation étant valable pour n'importe quel point $(\mathbf{r}'_0)$ de l'espace, on peut l'écrire sous la forme :

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}) \tag{19}$$

Par définition, l'opérateur R de l'espace des états $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ associé à la rotation géométrique $\mathscr{R}$ envisagée est celui qui, agissant sur l'état $|\psi\rangle$ avant rotation, donne l'état $|\psi'\rangle$ après la rotation $\mathscr{R}$:

$$|\psi'\rangle = R|\psi\rangle \tag{20}$$

R est appelé "opérateur de rotation". L'égalité (19) caractérise son action en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$:

$$\langle \mathbf{r}|R|\psi\rangle = \langle \mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}|\psi\rangle \tag{21}$$

où $|\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}\rangle$ est le ket de base de cette représentation repéré par les composantes du vecteur $\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}$.

Remarque:

L'état de la particule après rotation pourrait être $e^{i\theta}|\psi'\rangle$ (θ étant un nombre réel quelconque) au lieu de $|\psi'\rangle$ sans que ses propriétés physiques soient modifiées. Autrement dit, l'égalité (17) pourrait être remplacée par :

$$\psi'(r'_0) = e^{i\theta}\psi(r_0) \tag{22}$$

θ serait évidemment indépendant de r_0, mais pourrait dépendre de la rotation $\mathscr{R}$ considérée. Nous n'aborderons pas ici cette difficulté.

3-b. Propriétés des opérateurs de rotation R

α. *R est un opérateur linéaire*

Cette propriété essentielle des opérateurs de rotation découle ici de leur définition même. En effet, si l'état $|\psi\rangle$ avant rotation est une superposition linéaire d'états, par exemple :

$$|\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle \tag{23}$$

la relation (21) indique que :

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r}|R|\psi\rangle &= \lambda_1\langle \mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle \mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}|\psi_2\rangle \\ &= \lambda_1\langle \mathbf{r}|R|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle \mathbf{r}|R|\psi_2\rangle\end{aligned} \tag{24}$$

Cette égalité étant vraie pour n'importe quel ket de la base $\{\mathbf{r}\}$, on en déduit que R est un opérateur linéaire :

$$R|\psi\rangle = R[\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle] = \lambda_1 R|\psi_1\rangle + \lambda_2 R|\psi_2\rangle \tag{25}$$

β. R est unitaire

Dans la formule (21), le ket $|\psi\rangle$ peut être quelconque. L'action de l'opérateur R sur le bra $\langle \mathbf{r}|$ est donc donnée par :

$$\langle \mathbf{r}|R = \langle \mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}| \tag{26}$$

En prenant l'hermitique conjugué des deux membres de l'équation (26), on obtient :

$$R^\dagger|\mathbf{r}\rangle = |\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}\rangle \tag{27}$$

D'autre part, si l'on se rappelle que le ket $|\mathbf{r}\rangle$ représente un état dans lequel la particule serait parfaitement localisée au point $\mathbf{r}$, on peut voir que :

$$R|\mathbf{r}\rangle = |\mathscr{R}\mathbf{r}\rangle \tag{28}$$

Cette équation exprime simplement que, si la particule était avant rotation localisée au point $\mathbf{r}$, elle le sera, après rotation, au point $\mathbf{r}' = \mathscr{R}\mathbf{r}$. Pour établir (28) à partir de la formule (21), prenons pour $|\psi\rangle$ un état de base $|\mathbf{r}_0\rangle$:

$$\langle \mathbf{r}|R|\mathbf{r}_0\rangle = \langle \mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}|\mathbf{r}_0\rangle = \delta[(\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}) - \mathbf{r}_0] \tag{29}$$

où l'on a utilisé la relation d'orthonormalisation de la base $|\mathbf{r}\rangle$. Mais d'autre part [4] :

$$\delta[(\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}) - \mathbf{r}_0] = \delta[\mathbf{r} - (\mathscr{R}\mathbf{r}_0)] \tag{30}$$

En reportant (30) dans (29), on trouve effectivement que :

$$\langle \mathbf{r}|R|r_0\rangle = \delta[\mathbf{r} - (\mathscr{R}\mathbf{r}_0)] = \langle \mathbf{r}|\mathscr{R}\mathbf{r}_0\rangle \tag{31}$$

soit, puisque $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ est une base de $\mathcal{E}_\mathbf{r}$:

$$R|\mathbf{r}_0\rangle = |\mathscr{R}\mathbf{r}_0\rangle \tag{32}$$

A partir des relations (27) et (28), il. est facile de montrer que :

$$RR^\dagger = R^\dagger R = 1 \tag{33}$$

En effet, l'action de $RR^\dagger$ ou $R^\dagger R$ sur un vecteur quelconque de la base $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ redonne ce même vecteur ; par exemple :

$$RR^\dagger|\mathbf{r}\rangle = R|\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}\rangle = |\mathscr{R}\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}\rangle \tag{34}$$

L'opérateur R est donc unitaire.

Remarque:

L'opérateur R conserve donc le produit scalaire et la norme des vecteurs qu'il transforme :

$$\left.\begin{aligned} |\psi'\rangle &= R|\psi\rangle \\ |\varphi'\rangle &= R|\varphi\rangle \end{aligned}\right\} \quad \Longrightarrow \quad \langle\varphi'|\psi'\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle \tag{35}$$

Cette propriété est très importante du point de vue physique, puisque les amplitudes de probabilité donnant les prévisions physiques se présentent sous la forme de produits scalaires de deux kets.

4. L'égalité (30) peut aisément être établie en utilisant la définition des "fonctions" delta et le fait qu'une rotation conserve l'élément de volume infinitésimal.

γ. *L'ensemble des opérateurs R constitue une représentation du groupe des rotations*

Nous avons indiqué (§ 2) que les rotations géométriques forment un groupe ; en particulier, le produit de deux rotations $\mathscr{R}_1$ et $\mathscr{R}_2$ est toujours une rotation :

$$\mathscr{R}_2\mathscr{R}_1 = \mathscr{R}_3 \tag{36}$$

Aux trois rotations géométriques $\mathscr{R}_1$, $\mathscr{R}_2$ et $\mathscr{R}_3$ sont associés, dans l'espace des états $\mathscr{E}_\mathbf{r}$, trois opérateurs de rotation R_1, R_2 et R_3 respectivement. Si les trois rotations géométriques vérifient la relation (36), nous allons montrer que les opérateurs de rotation correspondants sont tels que :

$$R_2R_1 = R_3 \tag{37}$$

(R_2R_1 est ici un produit d'opérateurs de $\mathscr{E}_\mathbf{r}$, tel que nous l'avons défini au Chapitre II, § B-3-a).

Considérons en effet une particule dont l'état est décrit par un ket quelconque $|\mathbf{r}\rangle$ de la base qui caractérise la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$. Si l'on effectue sur cette particule la rotation $\mathscr{R}_1$, son état devient :

$$R_1|\mathbf{r}\rangle = |\mathscr{R}_1\mathbf{r}\rangle \tag{38}$$

par définition de R_1. Effectuons ensuite la rotation $\mathscr{R}_2$ à partir du nouvel état que nous venons d'obtenir ; l'état de la particule après cette deuxième rotation est, d'après (38) et la définition de R_2 :

$$R_2R_1|\mathbf{r}\rangle = R_2|\mathscr{R}_1\mathbf{r}\rangle = |\mathscr{R}_2\mathscr{R}_1\mathbf{r}\rangle \tag{39}$$

Si l'on tient compte de (36), on voit que l'égalité (39) est équivalente à :

$$R_2R_1|\mathbf{r}\rangle = |\mathscr{R}_3\mathbf{r}\rangle \tag{40}$$

Or l'opérateur R_3 associé à la rotation $\mathscr{R}_3$ est tel que :

$$R_3|\mathbf{r}\rangle = |\mathscr{R}_3\mathbf{r}\rangle \tag{41}$$

La relation (37) est donc démontrée, puisque le ket $|\mathbf{r}\rangle$ considéré peut être choisi de façon quelconque dans la base $\{|\mathbf{r}\rangle\}$.

Pour exprimer le résultat important que nous venons d'établir, on dit que la correspondance $\mathscr{R} \Longrightarrow R$ entre rotations géométriques et opérateurs de rotation conserve la loi de groupe, ou que l'ensemble des opérateurs R constitue une "représentation" du groupe des rotations. Bien entendu, à la rotation-identité est associé l'opérateur-identité de $\mathscr{E}_\mathbf{r}$, et à la rotation $\mathscr{R}^{-1}$, inverse d'une rotation $\mathscr{R}$, l'opérateur R^{-1} inverse de celui qui correspond à $\mathscr{R}$ (nous avons d'ailleurs montré au § 3-b-β que $R^{-1} = R^\dagger$).

3-c. Expression des opérateurs de rotation en fonction des observables de moment cinétique

α. *Opérateurs de rotation infinitésimale*

Considérons tout d'abord une rotation infinitésimale autour de l'axe Oz, donc la rotation $\mathscr{R}_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha)$. Si nous l'appliquons à une particule dont l'état est décrit par la

fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$, nous savons d'après (19) que la fonction d'onde $\psi'(\mathbf{r})$ associée à l'état de la particule après rotation vérifie :

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi[\mathscr{R}_{\mathbf{e}_z}^{-1}(\mathrm{d}\alpha)\mathbf{r}] \tag{42}$$

Mais, si (x, y, z) sont les composantes de $\mathbf{r}$, celles de $\mathscr{R}_{e_z}^{-1}(\mathrm{d}\alpha)\mathbf{r}$ se calculent facilement à partir de (6) :

$$\mathscr{R}_{\mathbf{e}_z}^{-1}(\mathrm{d}\alpha)\mathbf{r} = \mathscr{R}_{-\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha)\mathbf{r} = (\mathbf{r} - \mathrm{d}\alpha\ \mathbf{e}_z \times \mathbf{r}) \qquad \begin{cases} x + y\ \mathrm{d}\alpha \\ y - x\ \mathrm{d}\alpha \\ z \end{cases} \tag{43}$$

On peut donc écrire l'équation (42) sous la forme :

$$\psi'(x, y, z) = \psi(x + y\ \mathrm{d}\alpha, y - x\ \mathrm{d}\alpha, z) \tag{44}$$

ce qui donne, au premier ordre en $\mathrm{d}\alpha$:

$$\begin{aligned} \psi'(x, y, z) &= \psi(x, y, z) + \mathrm{d}\alpha\ \left[y\frac{\partial\psi}{\partial x} - x\frac{\partial\psi}{\partial y}\right] \\ &= \psi(x, y, z) - \mathrm{d}\alpha\ \left[x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right]\ \psi(x, y, z) \end{aligned} \tag{45}$$

On reconnaît dans le crochet, au facteur $\hbar/i$ près, l'expression en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ de l'opérateur $L_z = XP_y - YP_x$. Nous aboutissons donc au résultat :

$$\psi'(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\psi'\rangle = \langle\mathbf{r}|\left(1 - \frac{i}{\hbar}\,\mathrm{d}\alpha\, L_z\right)|\psi\rangle \tag{46}$$

Or, par définition de l'opérateur $R_{e_z}(\mathrm{d}\alpha)$ associé à la rotation $\mathscr{R}_{e_z}(\mathrm{d}\alpha)$:

$$|\psi'\rangle = R_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha)|\psi\rangle \tag{47}$$

Donc, comme l'état $|\psi\rangle$ de départ est quelconque, on trouve finalement que :

$$\boxed{R_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha) = 1 - \frac{i}{\hbar}\ \mathrm{d}\alpha\, L_z} \tag{48}$$

Le raisonnement précédent se généralise aisément à une rotation infinitésimale autour d'un axe quelconque. On a donc de façon générale :

$$\boxed{R_u(\mathrm{d}\alpha) = 1 - \frac{i}{\hbar}\ \mathrm{d}\alpha\ \mathbf{L}\cdot\mathbf{u}} \tag{49}$$

Remarque:

On peut également établir rapidement (46) en utilisant les coordonnées sphériques (r, θ, φ), puisque L_z correspond alors à l'opérateur différentiel $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$.

β. Interprétation des relations de commutation entre composantes du moment cinétique **L**

Quelle est alors "l'image", dans l'espace des états $\mathcal{E}_r$, de la relation (8) ? D'après les résultats du § 3-b-γ et les expressions que nous venons d'obtenir, cette relation implique que, au premier ordre par rapport à chacun des angles dα et dα' :

$$\left[1+\frac{i}{\hbar}\mathrm{d}\alpha' L_y\right]\left[1-\frac{i}{\hbar}\mathrm{d}\alpha\, L_x\right]\left[1-\frac{i}{\hbar}\mathrm{d}\alpha' L_y\right]\left[1+\frac{i}{\hbar}\mathrm{d}\alpha\, L_x\right]=1-\frac{i}{\hbar}\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\alpha'\;L_z \quad (50)$$

En développant le premier membre et en identifiant les coefficients des termes en dαdα', on trouve facilement que l'égalité (50) se réduit à :

$$[L_x\ ,\ L_y] \quad = i\hbar\, L_z \quad (51)$$

Bien entendu, les deux autres relations de commutation entre les composantes de **L** se déduiraient, par un raisonnement analogue, des formules obtenues à partir de (8) par permutation circulaire des vecteurs $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ et $\mathbf{e}_z$.

Ainsi, *les relations de commutation du moment cinétique orbital d'une particule apparaissent comme des conséquences de la structure non commutative du groupe des rotations géométriques.*

γ. Opérateurs de rotation finie

Considérons maintenant une rotation $\mathscr{R}_{e_z}(\alpha)$ d'un angle quelconque α autour de l'axe Oz. D'après la formule (7), l'opérateur $R_{\mathbf{e}_z}(\alpha)$ associé à une telle rotation doit vérifier (nous utilisons encore les résultats du § 3-b-γ) :

$$R_{\mathbf{e}_z}(\alpha+\mathrm{d}\alpha) = R_{\mathbf{e}_z}(\alpha)\,R_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha) \quad (52)$$

où les deux opérateurs du deuxième membre commutent. Mais nous connaissons l'expression de $R_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha)$, de sorte que :

$$R_{\mathbf{e}_z}(\alpha+\mathrm{d}\alpha) = R_{\mathbf{e}_z}(\alpha)\left[1-\frac{i}{\hbar}\,\mathrm{d}\alpha\,L_z\right] \quad (53)$$

soit :

$$R_{e_z}(\alpha+\mathrm{d}\alpha) - R_{e_z}(\alpha) = -\frac{i}{\hbar}\,\mathrm{d}\alpha\,R_{e_z}(\alpha)\,L_z \quad (54)$$

Ici aussi, $R_{\mathbf{e}_z}(\alpha)$ et L_z doivent commuter. Bien qu'il s'agisse d'opérateurs, la solution de l'équation (54) est formellement la même que si l'on avait affaire à une fonction ordinaire de la variable α :

$$\boxed{R_{\mathbf{e}_z}(\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\,\alpha\,L_z}} \quad (55)$$

En effet, si l'on se rappelle (*cf.* Complément $\mathrm{B_{II}}$, § 4) qu'une exponentielle d'opérateur est définie par le développement en série entière correspondant, on vérifie facilement que l'expression (55) est solution de l'équation (54). De plus, la "constante d'intégration" est égale à 1, car l'on sait que :

$$R_{\mathbf{e}_z}(0) = 1 \quad (56)$$

Comme au § 3-c-α ci-dessus, on généralise facilement le résultat à une rotation finie autour d'un axe quelconque :

$$\boxed{R_u(\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\,\alpha\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{u}}} \tag{57}$$

Remarques:

(i) La formule (57) peut être explicitée sous la forme :

$$R_{\mathbf{u}}(\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha(L_x u_x + L_y u_y + L_z u_z)} \tag{58}$$

où u_x, u_y et u_z sont les composantes du vecteur unitaire $\mathbf{u}$. Rappelons cependant que, comme L_x, L_y et L_z ne commutent pas :

$$R_u(\alpha) \neq \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_x u_x}\ \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_y u_y}\ \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z u_z} \tag{59}$$

(ii) On vérifie sur l'expression (57) que l'opérateur $R_u(\alpha)$ est unitaire. En effet, comme les composantes de $\mathbf{L}$ sont hermitiques :

$$[R_{\mathbf{u}}(\alpha)]^\dagger = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\,\alpha\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{u}} \tag{60}$$

ce qui entraîne ($\mathbf{L}\cdot\mathbf{u}$ commute évidemment avec lui-même) :

$$[R_{\mathbf{u}}(\alpha)]^\dagger\, R_{\mathbf{u}}(\alpha) = R_{\mathbf{u}}(\alpha)\,[R_{\mathbf{u}}(\alpha)]^\dagger = 1 \tag{61}$$

(iii) Dans le cas particulier que nous envisageons dans ce § 3, on trouve que :

$$R_{\mathbf{u}}(2\pi) = 1 \tag{62}$$

Nous nous contenterons de démontrer ce résultat pour la rotation de 2π autour de l'axe Oz (la généralisation de cette démonstration ne présente pas de difficulté). Pour cela, considérons un ket $|\psi\rangle$ quelconque, et développons-le sur une base constituée de vecteurs propres de l'observable L_z :

$$|\psi\rangle = \sum_{m,\tau} c_{m,\tau}\,|m,\tau\rangle \tag{63}$$

avec :

$$L_z|m,\tau\rangle = m\hbar\,|m,\tau\rangle \tag{64}$$

(τ symbolise les indices autres que m qui sont nécessaires pour spécifier les vecteurs de la base utilisée ; celle-ci peut par exemple être une base “standard” $|k,l,m\rangle$ comme celles que nous avons introduites au § C-3 du Chapitre VI). L'effet de $R_{\mathbf{e}_z}(\alpha)$ sur $|\psi\rangle$ est alors simple à obtenir :

$$\begin{aligned} R_{\mathbf{e}_z}(\alpha)|\psi\rangle &= \sum_{m,\tau} c_{m,\tau}\ \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_z}|m,\tau\rangle \\ &= \sum_{m,\tau} c_{m,\tau}\ \mathrm{e}^{-i\alpha m}|m,\tau\rangle \end{aligned} \tag{65}$$

Mais nous savons que, pour le moment cinétique orbital d'une particule, m *est toujours entier*. Par conséquent, lorsque α atteint la valeur 2π, tous les facteurs $e^{-i\alpha m}$ deviennent égaux à 1, et :

$$R_{e_z}(2\pi)|\psi\rangle = \sum_{m,\tau} c_{m,\tau}|m,\tau\rangle = |\psi\rangle \tag{66}$$

Cette égalité étant vérifiée pour $|\psi\rangle$ quelconque, on en déduit que $R_{e_z}(2\pi)$ est l'opérateur-identité.

Le raisonnement précédent indique clairement que *la formule* (62) *ne serait pas valable si les valeurs demi-entières de m n'étaient pas exclues*. Nous verrons effectivement dans le Complément A_{IX} que, pour un spin 1/2, l'opérateur associé à une rotation de 2π est égal à -1, et non à 1 ; ce résultat est lié au fait que nous avons construit les rotations finies à partir des rotations infinitésimales (*cf.* note 3 de ce complément).

4. Opérateurs de rotation dans l'espace des états d'un système quelconque

Nous allons maintenant généraliser à des systèmes quelconques les notions que nous avons introduites et les résultats que nous avons obtenus, dans un cas particulier, au § 3 précédent.

4-a. Système de plusieurs particules sans spin

Tout d'abord, les raisonnements du § 3 s'étendent sans difficulté à des systèmes constitués de plusieurs particules sans spin. Nous allons le montrer rapidement, en prenant par exemple un système de deux particules sans spin, (1) et (2).

L'espace des états $\mathcal{E}$ d'un tel système est le produit tensoriel des espaces des états $\mathcal{E}_{\mathbf{r_1}}$ et $\mathcal{E}_{\mathbf{r_2}}$ des deux particules :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{r_1}} \otimes \mathcal{E}_{\mathbf{r_2}} \tag{67}$$

Nous utiliserons les mêmes notations qu'au § F-4-b du Chapitre II. Á partir des observables de position et d'impulsion ($\mathbf{R}_1$ et $\mathbf{P}_1$, d'une part, $\mathbf{R}_2$ et $\mathbf{P}_2$ d'autre part), on peut définir un moment cinétique orbital pour chacune des particules :

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_1 &= \mathbf{R}_1 \times \mathbf{P}_1 \\ \mathbf{L}_2 &= \mathbf{R}_2 \times \mathbf{P}_2 \end{aligned} \tag{68}$$

Les composantes de $\mathbf{L}_1$ ainsi que celles de $\mathbf{L}_2$, vérifient les relations de commutation caractéristiques des moments cinétiques. Considérons un vecteur produit tensoriel d'un vecteur de $\mathcal{E}_{\mathbf{r_1}}$ par un vecteur de $\mathcal{E}_{\mathbf{r_2}}$:

$$|\psi\rangle = |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \tag{69}$$

$|\psi\rangle$ représente l'état du système formé par la réunion de la particule (1) dans l'état $|\varphi(1)\rangle$ et de la particule (2) dans l'état $|\chi(2)\rangle$. Si l'on effectue sur le système des deux particules une rotation d'un angle α autour de u, l'état du système après la rotation correspond à la réunion des deux particules dans les "états tournés" $|\varphi'(1)\rangle$ et $|\chi'(2)\rangle$ respectivement :

$$|\psi'\rangle = \quad |\varphi'(1)\rangle \otimes |\chi'(2)\rangle = [R^1_{\mathbf{u}}(\alpha)|\varphi(1)\rangle] \otimes [R^2_u(\alpha)|\chi(2)\rangle] \tag{70}$$

où R^1 et R^2 sont des opérateurs de rotation dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r_1}}$ et $\mathcal{E}_{\mathbf{r_2}}$:

$$R^1_{\mathbf{u}}(\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\,\alpha\,\mathbf{L}_1\cdot\mathbf{u}} \tag{71a}$$

$$R^2_{\mathbf{u}}(\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\,\alpha\,\mathbf{L}_2\cdot\mathbf{u}} \tag{71b}$$

L'égalité (70) s'écrit encore, par définition du produit tensoriel de deux opérateurs (Chap. II, § F-2-b) :

$$|\psi'\rangle = [R^1_{\mathbf{u}}(\alpha) \otimes R^2_{\mathbf{u}}(\alpha)]|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \tag{72}$$

Comme tout vecteur de $\mathcal{E}$ est une combinaison linéaire de vecteurs produits analogues à (69), le transformé par rotation $|\psi'\rangle$ d'un vecteur quelconque $|\psi\rangle$ de $\mathcal{E}$ s'écrit :

$$|\psi'\rangle = [R^1_{\mathbf{u}}(\alpha) \otimes R^2_{\mathbf{u}}(\alpha)]|\psi\rangle \tag{73}$$

En utilisant la relation (F-14) du Chapitre II et le fait que $\mathbf{L}_1$ et $\mathbf{L}_2$ commutent (ce sont des opérateurs relatifs à des particules différentes), on obtient pour les opérateurs de rotation dans $\mathcal{E}$:

$$R^1_{\mathbf{u}}(\alpha) \otimes R^2_{\mathbf{u}}(\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\mathbf{L}_1\cdot\mathbf{u}}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\mathbf{L}_2\cdot\mathbf{u}} = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\mathbf{L}\cdot\mathbf{u}} \tag{74}$$

où :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 \tag{75}$$

est le moment cinétique total du système des deux particules. Toutes les formules du paragraphe précédent demeurent donc valables à condition que $\mathbf{L}$ y représente le *moment cinétique total.*

Remarques:

(i) $\mathbf{L}$ est un opérateur agissant dans $\mathcal{E}$. Dans (75), $\mathbf{L}_1$ est en toute rigueur le prolongement dans $\mathcal{E}$ de l'opérateur $\mathbf{L}_1$ agissant dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}_1}$ (une remarque analogue peut être faite pour $\mathbf{L}_2$). Pour simplifier les notations, nous n'utilisons pas de symboles différents pour désigner $\mathbf{L}_1$ et son prolongement dans $\mathcal{E}$ (*cf.* Chap. II, § F-2-c).

(ii) On pourrait envisager d'effectuer une rotation sur l'une des deux particules seulement, par exemple la particule (1). Au cours d'une telle "rotation partielle", un vecteur tel que (69) se transforme en :

$$[R^1_{\mathbf{u}}(\alpha)|\varphi(1)\rangle] \otimes |\chi(2)\rangle \tag{76}$$

où seul l'état de la particule (1) est modifié. Comme plus haut, on peut montrer que l'effet sur un état $|\psi\rangle$ quelconque de $\mathcal{E}$ d'une rotation effectuée sur la seule particule (1) est décrit par l'opérateur :

$$R^1_{\mathbf{u}}(\alpha) \otimes \mathbb{1}(2) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\mathbf{L}_1\cdot\mathbf{u}} \tag{77}$$

où $\mathbb{1}$ est l'opérateur unité dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}_2}$ [dans (77), $\mathbf{L}_1$ agit dans $\mathcal{E}$].

4-b. Système quelconque

Le point de départ des raisonnements que nous avons développés jusqu'ici est la formule (19), qui donne la loi de transformation du vecteur d'état du système à partir de celle de sa fonction d'onde. Dans le cas d'un système quantique quelconque (n'ayant pas forcément d'analogue classique), on ne peut pas utiliser la même méthode : par exemple, pour une particule ayant un spin, les opérateurs X, Y et Z ne forment plus un E.C.O.C. et l'état de la particule ne peut plus être défini par une fonction d'onde $\psi(x, y, z)$ (*cf.* Chap. IX). Il faut raisonner directement dans l'espace des états $\mathcal{E}$ du système. Sans entrer dans les détails, nous admettrons ici qu'à toute rotation géométrique $\mathscr{R}$ on peut associer un opérateur R agissant dans $\mathcal{E}$: si le système est initialement dans l'état $|\psi\rangle$, la rotation $\mathscr{R}$ l'amène dans l'état :

$$|\psi'\rangle = R|\psi\rangle \tag{78}$$

où l'opérateur R est linéaire et unitaire (*cf.* remarque du § 3-b-β).

En ce qui concerne la loi de groupe des rotations $\mathscr{R}$, elle est conservée par les opérateurs R, mais seulement de façon locale : le produit de deux rotations géométriques, dont l'une au moins est infinitésimale, est représenté dans l'espace des états $\mathcal{E}$ par le produit des opérateurs R correspondants (ce qui implique en particulier que “l'image” d'une rotation d'angle nul est l'opérateur-identité) ; cependant, l'opérateur associé à une rotation géométrique d'angle 2π n'est pas forcément l'opérateur-identité [cf. Remarque (*iii*) du § 3-c-γ et Complément A_{IX}].

Considérons alors une rotation infinitésimale $\mathscr{R}_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha)$ autour de l'axe Oz. Comme la loi de groupe est conservée pour les rotations infinitésimales, l'opérateur $R_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha)$ est nécessairement de la forme :

$$R_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha) = 1 - \frac{i}{\hbar}\,\mathrm{d}\alpha\, J_z \tag{79}$$

où J_z est un opérateur hermitique, puisque $R_{\mathbf{e}_z}(\mathrm{d}\alpha)$ est unitaire (*cf.* Complément C_{II}, § 3) ; cette égalité constitue la *définition* de J_z. De la même façon, on peut introduire les opérateurs hermitiques J_x et J_y à partir des rotations infinitésimales autour des axes Ox et Oy ; le moment cinétique total $\mathbf{J}$ du système sera alors défini à partir de ses trois composantes J_x, J_y et J_z.

On peut alors reprendre le raisonnement du § 3-c-β : la relation géométrique (8) entraîne que les composantes de $\mathbf{J}$ vérifient des relations de commutation identiques à celles des moments cinétiques orbitaux. Ainsi, *le moment cinétique total d'un système quantique quelconque est lié aux opérateurs de rotation correspondants ; les relations de commutation entre ses composantes en découlent directement*, ce qui permet de les utiliser, comme nous l'avons fait au Chapitre VI (§ B-2), pour caractériser un moment cinétique quelconque.

Montrons finalement que, J_x, J_y et J_z étant définis comme nous venons de l'indiquer, l'opérateur $R_u(\mathrm{d}\alpha)$ associé à une rotation infinitésimale quelconque s'écrit (u_x, u_y et u_z étant les composantes du vecteur unitaire $\mathbf{u}$) :

$$R_u(\mathrm{d}\alpha) = 1 - \frac{i}{\hbar}\,\mathrm{d}\alpha\,(J_x u_x + J_y u_y + J_z u_z) \tag{80}$$

que l'on peut alors condenser sous la forme :

$$R_{\mathbf{u}}(\mathrm{d}\alpha) = 1 - \frac{i}{\hbar}\,\mathrm{d}\alpha\,\mathbf{J}\cdot\mathbf{u} \tag{81}$$

La formule (80) est simplement conséquence de la relation géométrique :

$$\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\mathrm{d}\alpha) = \mathscr{R}_{e_x}(u_x\mathrm{d}\alpha)\,\mathscr{R}_{e_y}(u_y\mathrm{d}\alpha)\,\mathscr{R}_{e_z}(u_z\mathrm{d}\alpha) \tag{82}$$

valable au premier ordre en dα, et qui s'obtient immédiatement à partir de la formule (6).

Nous avons donc généralisé les expressions (48) et (49) des opérateurs de rotation infinitésimale. Comme la loi de groupe est conservée localement (voir ci-dessus), l'égalité (52) et le raisonnement qui la suit restent valables ; par conséquent, les opérateurs de rotation finie ont des expressions analogues à (55) et (57) :

$$\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\mathrm{d}\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\,\alpha\,\mathbf{J}\cdot\mathbf{u}} \tag{83}$$

5. Rotation des observables

Nous savons maintenant comment se transforme, sous l'effet d'une rotation, le vecteur représentant l'état d'un système quantique. Mais, en mécanique quantique, l'état d'un système et les grandeurs physiques sont décrits de façon indépendante. Nous allons donc indiquer ce qu'il advient des observables lors d'une rotation.

5-a. Loi générale de transformation

Considérons une observable A, relative à un système physique donné ; nous allons supposer, pour simplifier les notations, le spectre de A discret et non dégénéré :

$$A|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle \tag{84}$$

Pour bien comprendre la façon dont cette observable est affectée par une rotation, nous allons imaginer que l'on a construit un appareil permettant de mesurer A sur le système physique considéré. Alors, l'observable A', transformée de A par la rotation géométrique $\mathscr{R}$, est par définition celle que mesure l'appareil lorsqu'on lui a fait subir la rotation $\mathscr{R}$.

Supposons que le système soit dans l'état propre $|u_n\rangle$ de A : l'appareil destiné à mesurer A sur ce système donnera à coup sûr le résultat a_n. Mais, juste avant d'effectuer la mesure, appliquons une rotation $\mathscr{R}$ au système physique, et simultanément à l'appareil de mesure ; leur disposition relative est inchangée. Par conséquent, si l'observable A que nous considérons décrit une grandeur physique attachée seulement au système que nous avons tourné (c'est-à-dire indépendante des autres systèmes ou appareils auxquels nous n'avons pas fait subir la rotation), alors, dans sa nouvelle position, l'appareil de mesure donnera encore avec certitude le *même* résultat a_n. Or, après rotation, l'appareil mesure par définition A', et le système se trouve dans l'état :

$$|u'_n\rangle = R|u_n\rangle \tag{85}$$

On doit donc avoir :

$$A|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle \Longrightarrow A'|u'_n\rangle = a_n|u'_n\rangle \tag{86}$$

En combinant (85) et (86), on trouve :

$$A'R|u_n\rangle = a_n R|u_n\rangle \tag{87}$$

soit :

$$R^\dagger A'R|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle \tag{88}$$

puisque l'inverse de R est $R^\dagger$. L'ensemble des vecteurs $|u_n\rangle$ constituant une base dans l'espace des états (A est une observable), on a donc :

$$R^\dagger A'R = A \tag{89}$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{A' = RAR^\dagger} \tag{90}$$

Dans le cas particulier d'une rotation infinitésimale $\mathscr{R}_{\mathbf{u}}(\mathrm{d}\alpha)$, l'expression générale (81), reportée dans (90), donne au premier ordre en $\mathrm{d}\alpha$:

$$\begin{aligned} A' &= \left(1 - \frac{i}{\hbar}\,\mathrm{d}\alpha\,\mathbf{J}\cdot\mathbf{u}\right) A \left(1 + \frac{i}{\hbar}\,\mathrm{d}\alpha\,\mathbf{J}\cdot\mathbf{u}\right) \\ &= A - \frac{i}{\hbar}\,\mathrm{d}\alpha\,[\mathbf{J}\cdot\mathbf{u}\ ,\ A] \end{aligned} \tag{91}$$

Remarques:

(i) Pour une particule sans spin, l'égalité (90) entraîne que :

$$\langle \mathbf{r}|A'|\mathbf{r}'\rangle = \langle \mathbf{r}|RAR^\dagger|\mathbf{r}'\rangle \tag{92}$$

En utilisant (26) et (27), on obtient donc :

$$\langle \mathbf{r}|A'|`\mathbf{r}'\rangle = \langle \mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}|A|\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}'\rangle \tag{93}$$

La transformation qui permet d'obtenir A' à partir de A est donc tout à fait analogue à celle qui donne $|\psi'\rangle$ en fonction de $|\psi\rangle$ [*cf.* (19)].

(ii) Considérons le cas où l'observable A est associée à une grandeur classique $\mathscr{A}$. $\mathscr{A}$ est alors une fonction des positions $\mathbf{r}_i$ et des impulsions $\mathbf{p}_i$ des particules qui constituent le système ; l'opérateur A est obtenu à partir de cette fonction en appliquant les règles de quantification données au Chapitre III. On sait, en mécanique classique, trouver la grandeur $\mathscr{A}'$ correspondant à $\mathscr{A}$ lors d'une rotation $\mathscr{R}$: par exemple, si $\mathscr{A}$ est une grandeur scalaire, $\mathscr{A}'$ coïncide avec $\mathscr{A}$ elle-même ; si $\mathscr{A}$ est la composante suivant un axe Ou d'une grandeur vectorielle, $\mathscr{A}'$ est la composante de cette même grandeur suivant l'axe transformé de Ou par la rotation $\mathscr{R}$. On peut également construire l'opérateur quantique correspondant à $\mathscr{A}'$ en appliquant les mêmes règles de quantification que plus haut. Il est possible de montrer que cet opérateur coïncide avec l'opérateur A' donné en (90) ; c'est ce qu'exprime la Figure 1.

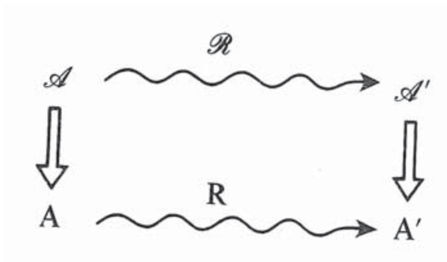


FIGURE *1 – Comportement, dans une rotation ℛ, d'une grandeur physique classique 𝒜 et de l'observable A associée.*

5-b. Observables scalaires

Une observable A est dite scalaire si :

$$A' = A \tag{94}$$

quel que soit R. D'après (91), ceci implique que :

$$[A, \mathbf{J}] = 0 \tag{95}$$

Une observable scalaire commute avec les trois composantes du moment cinétique total.

On peut donner de nombreux exemples d'observables scalaires : $\mathbf{J}^2$ est toujours scalaire (ceci résulte, comme nous l'avons vu au § B-2 du Chapitre VI, des relations de commutation caractéristiques d'un moment cinétique) ; pour une particule sans spin, $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{P}^2$ et $\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}$, qui correspondent à des grandeurs classiques scalaires, sont scalaires ; on montre d'ailleurs facilement (*cf.* § 5-c ci-dessous) que $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{P}^2$ et $\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}$ vérifient (95). Nous verrons également plus loin (§ 6) que l'hamiltonien d'un système physique isolé est scalaire.

5-c. Observables vectorielles

Une observable vectorielle $\mathbf{V}$ est un ensemble de trois observables V_x, V_y, V_z, qui sont ses composantes cartésiennes, et qui se transforment par rotation selon la loi caractéristique des grandeurs vectorielles : la transformée, dans une rotation $\mathscr{R}$, de la composante $V_u = \mathbf{V} \cdot \mathbf{u}$ de $\mathbf{V}$ suivant un axe donné Ou (de vecteur unitaire $\mathbf{u}$) doit être la composante $V_{\mathbf{u}'} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{u}'$ de $\mathbf{V}$ suivant l'axe Ou' déduit de Ou par la rotation $\mathscr{R}$.

Considérons par exemple la composante V_x d'une telle observable, et examinons son comportement dans des rotations infinitésimales autour de chacun des axes de coordonnées. V_x est évidemment inchangée par une rotation autour de Ox, ce qui, d'après (91), s'exprime sous la forme :

$$[J_x \ , \ V_x] = 0 \tag{96}$$

Si l'on effectue une rotation $\mathscr{R}_{e_y}(\mathrm{d}\alpha)$ autour de l'axe Oy, la transformée de V_x est l'observable $(V_x)'$ donnée d'après (91) par :

$$(V_x)' = V_x - \frac{i}{\hbar} \, \mathrm{d}\alpha \, [J_y \ , \ V_x] \tag{97}$$

Mais V_x est la composante de **V** suivant l'axe Ox, de vecteur unitaire e_x. La rotation $\mathscr{R}_{e_y}(\mathrm{d}\alpha)$ amène e_x sur e'_x tel que [formule (6)] :

$$\begin{aligned} \mathbf{e}'_x &= \mathbf{e}_x + \mathrm{d}\alpha\ \mathbf{e}_y \times \mathbf{e}_x \\ &= \mathbf{e}_x - \mathrm{d}\alpha\ \mathbf{e}_z \end{aligned} \tag{98}$$

Par conséquent, si **V** est une observable vectorielle, $(V_x)'$ doit coïncider avec $\mathbf{V}.\ \mathbf{e}'_x$:

$$\begin{aligned} (V_x)' &= \mathbf{V}\cdot\mathbf{e}_x - \mathrm{d}\alpha\ \mathbf{V}\cdot\mathbf{e}_z \\ &= V_x - \mathrm{d}\alpha V_z \end{aligned} \tag{99}$$

En comparant (97) et (99), on voit que :

$$[V_x\ ,\ J_y] = i\hbar V_z \tag{100}$$

Pour une rotation infinitésimale $\mathscr{R}_{e_z}(\mathrm{d}\alpha)$ autour de l'axe Oz, un raisonnement analogue au précédent conduit à la relation :

$$[J_z\ ,\ V_x] = i\hbar V_y \tag{101}$$

Bien entendu, en étudiant le comportement de V_y et V_z dans les rotations infinitésimales, on démontre les formules qui se déduisent de (96), (100) et (101)(96), (100) et (101) par permutation circulaire des indices x, y, z. L'ensemble des relations ainsi obtenues est caractéristique d'une observable vectorielle : elles impliquent que, lors d'une rotation infinitésimale quelconque, $\mathbf{V}\cdot\mathbf{u}$ se transforme en $\mathbf{V}\cdot\mathbf{u}'$, où $\mathbf{u}'$ est le transformé de **u** par la rotation considérée.

On voit immédiatement que le moment cinétique **J** lui-même est une observable vectorielle ; (96), (100) et (101) découlent alors des relations de commutation caractéristiques des moments cinétiques. Pour un système constitué d'une seule particule sans spin, **R** et **P** sont des observables vectorielles, ce que l'on vérifie d'ailleurs sans peine à partir des relations de commutation canoniques. Ainsi se trouve justifiée la notation vectorielle que nous utilisons pour $\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{L}$ et **J**.

Remarques:

(i) Le produit scalaire $\mathbf{V}\cdot\mathbf{W}$ de deux observables vectorielles, défini par la formule habituelle :

$$\mathbf{V}\cdot\mathbf{W} = V_x W_x + V_y W_y + V_z W_z \tag{102}$$

est un opérateur scalaire. Pour le vérifier, calculons par exemple le commutateur de $\mathbf{V}\cdot\mathbf{W}$ avec J_x :

$$\begin{aligned} [\mathbf{V}\cdot\mathbf{W}, J_x] &= [V_y W_y, J_x] + [V_z W_z, J_x] \\ &= V_y[W_y, J_x] + [V_y, J_x]W_y + V_z[W_z, J_x] + [V_z, J_x]W_z \\ &= -i\hbar V_y W_z - i\hbar V_z W_y + i\hbar V_z W_y + i\hbar V_y W_z \\ &= 0 \end{aligned} \tag{103}$$

Nous avons effectivement signalé plus haut que $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{R}^2$, $\mathbf{P}^2$, et $\mathbf{R}\cdot\mathbf{P}$ sont des observables scalaires.

(ii) C'est le *moment cinétique total du système* étudié qui apparaît dans les relations (96), (100) et (101)(96), (100) et (101). L'exemple suivant illustre bien l'importance de ce fait : si, pour un système de deux particules, on utilisait $\mathbf{L}_1$ au lieu de $\mathbf{L} = \mathbf{L_1} + \mathbf{L_2}$, alors $\mathbf{R}_2$ apparaîtrait comme un ensemble de trois observables scalaires, et non comme une observable vectorielle.

6. L'invariance par rotation

L'étude que nous avons développée dans les paragraphes précédents n'a pas pour seul intérêt de justifier la définition des moments cinétiques par leurs relations de commutation. L'importance des rotations en physique est essentiellement liée au fait que les lois physiques sont invariantes par rotation. Nous allons préciser dans ce paragraphe ce que l'on entend par là, et indiquer quelques-unes des conséquences de cette propriété fondamentale.

6-a. Invariance des lois physiques

Considérons un système physique (S), classique ou quantique, et faisons-lui subir, à un instant donné, une rotation $\mathscr{R}$. Si nous prenons la précaution de faire tourner, en même temps que le système (S) étudié, tous les autres systèmes ou appareils qui peuvent influer sur lui, *les propriétés physiques et le comportement de (S) ne sont pas modifiés*. Cela signifie que les lois physiques qui régissent le système sont restées les mêmes : on dit que les lois physiques sont invariantes par rotation. Remarquons que cette propriété n'est pas du tout évidente a priori : il existe des transformations, par exemple les similitudes [5], par rapport auxquelles les lois physiques ne sont pas invariantes [6]. Il convient donc de considérer l'invariance par rotation comme un postulat justifié par la vérification expérimentale de ses conséquences.

Lorsque l'on dit que les propriétés physiques et le comportement d'un système sont inchangés dans une rotation effectuée à l'instant t_0, on exprime une double constatation :

(i) Les propriétés du système à cet instant ne sont pas modifiées (bien que la description de l'état du système et des grandeurs physiques le soit ; voir les paragraphes précédents). En mécanique quantique, cela implique que la transformée A' d'une observable quelconque A a même spectre qu'elle, et que la probabilité de trouver l'une des valeurs propres de ce spectre dans une mesure de A' sur le système après rotation est la même que pour la mesure de A sur le système avant rotation. On peut en déduire que les opérateurs R qui décrivent les rotations dans l'espace des états sont linéaires et unitaires, ou antilinéaires et unitaires (c'est-à-dire antiunitaires [7]).

5. Prenons par exemple un atome d'hydrogène. Si l'on multiplie la distance entre le proton et l'électron par une constante $\lambda \neq 1$ (sans modifier les charges et masses des particules), on obtient un système dont l'évolution n'obéit plus aux lois de la physique (classiques ou quantiques).

6. Signalons également que l'expérience a montré que les lois qui régissent la désintégration β des noyaux ne sont pas invariantes par réflexion par rapport à un plan (non-conservation de la parité).

7. Toutes les transformations qui laissent les lois physiques invariantes sont décrites par des opérateurs unitaires, sauf le renversement du sens du temps, auquel est associé un opérateur antiunitaire.

(ii) L'évolution du système dans le temps n'est pas affectée. Pour préciser ce point, désignons par $|\psi(t_0)\rangle$ l'état du système ; lors d'une rotation effectuée à l'instant t_0, cet état devient :

$$|\psi'(t_0)\rangle = R|\psi(t_0)\rangle \tag{104}$$

Laissons alors le système évoluer librement, et comparons son état $|\psi'(t)\rangle$ à un instant ultérieur t à l'état $|\psi(t)\rangle$ qu'il aurait atteint en évoluant librement à partir de $|\psi(t_0)\rangle$. Si le comportement du système n'est pas modifié, on doit avoir :

$$|\psi'(t)\rangle = R|\psi(t)\rangle \tag{105}$$

c'est-à-dire que, quel que soit t, l'état $|\psi'(t)\rangle$ doit être obtenu à partir de $|\psi(t)\rangle$ par la même rotation qu'en (104). Donc, si $|\psi(t)\rangle$ est solution de l'équation de Schrödinger, $R|\psi(t)\rangle$ est une autre solution de cette équation : *le transformé d'un mouvement possible du système est un autre mouvement possible.* Nous allons voir au § b que ceci implique que l'hamiltonien H du système est une observable scalaire.

L'invariance des lois physiques dans les rotations se traduit par des *propriétés de symétrie* des équations qui expriment mathématiquement ces lois. Pour comprendre l'origine de ces symétries, considérons par exemple un système constitué d'une seule particule (sans spin). L'expression des lois physiques qui régissent un tel système fait intervenir explicitement les paramètres $\mathbf{r}(x, y, z)$ et $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ qui caractérisent la position de la particule et son impulsion : en mécanique classique, $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ définissent à chaque instant l'état de la particule ; en mécanique quantique, bien que la signification de ces paramètres soit un peu moins simple, ils apparaissent dans la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ et sa transformée de Fourier $\overline{\psi}(\mathbf{p})$. Lorsque l'on fait subir à la particule une rotation instantanée $\mathscr{R}$, celle-ci transforme $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ en $\mathbf{r}'$ et $\mathbf{p}'$ tels que :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' &= \mathscr{R}\,\mathbf{r} \\ \mathbf{p}' &= \mathscr{R}\,\mathbf{p} \end{aligned} \tag{106}$$

Si l'on remplace, dans les équations qui expriment les lois physiques, $\mathbf{r}$ par $\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r}'$ et $\mathbf{p}$ par $\mathscr{R}^{-1}\mathbf{p}'$, on obtient des relations qui cette fois font intervenir $\mathbf{r}'$ et $\mathbf{p}'$. L'invariance des lois physiques dans la rotation $\mathscr{R}$ implique alors que *la forme des équations en* $\mathbf{r}'$ *et* $\mathbf{p}'$ *est la même que celle des équations en* $\mathbf{r}$ *et* $\mathbf{p}$: si l'on supprime simplement les primes qui affectent les nouveaux paramètres, on doit retrouver les équations initiales. On comprend donc que ceci restreigne considérablement les formes possibles pour ces équations.

Remarques:

(i) Que se passe-t-il si l'on effectue une rotation sur un système qui n'est pas isolé ? Considérons par exemple une particule soumise à un potentiel extérieur. Si l'on fait subir à ce système une rotation, *sans faire tourner en même temps les sources du potentiel extérieur*, l'évolution ultérieure du système est en général modifiée[8] : en

8. Si la particule est plongée dans un potentiel-vecteur, ses propriétés immédiatement après la rotation peuvent être profondément modifiées. Considérons par exemple une particule sans spin dans un champ magnétique extérieur. Si nous appliquons la loi de transformation (19), le courant de probabilité donné par la formule (D-20) du Chapitre III ne se déduit pas en général par rotation du

mécanique classique, les forces qui s'exerçent sur la particule ne sont plus les mêmes dans sa nouvelle position ; en mécanique quantique, $\psi'(\mathbf{r},t) = \psi(\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r},t)$ est solution d'une équation de Schrödinger où le potentiel $V(\mathbf{r})$ est remplacé par $V(\mathscr{R}^{-1}\mathbf{r})$, qui est en général différent de $V(\mathbf{r})$. Donc, le transformé d'un mouvement possible n'est plus un mouvement possible. La présence du potentiel extérieur détruit en quelque sorte l'homogénéité de l'espace dans lequel évolue le système étudié.

Il peut se faire cependant que le potentiel. extérieur présente certaines symétries qui permettent d'effectuer certaines rotations sur le système physique sans modifier son comportement : s'il existe des rotations particulières $\mathscr{R}_0$ telles que $V(\mathscr{R}_0^{-1}\mathbf{r})$ coïncide avec $V(\mathbf{r})$, les propriétés du système sont inchangées dans une de ces rotations $\mathscr{R}_0$. C'est par exemple le cas pour les potentiels centraux, c'est-à-dire ne dépendant que de la distance à un point O fixe : les rotations $\mathscr{R}_0$ sont alors toutes les rotations qui conservent le point O (*cf.* Chap. VII).

(*ii*) Revenons au cas des systèmes physiques isolés. Nous avons adopté jusqu'ici un *point de vue "actif"* : l'observateur reste fixe, et le système physique est tourné. On peut également définir un *point de vue "passif"* : c'est l'observateur qui tourne ; sans toucher au système étudié, il rapporte l'espace à un nouveau repère, déduit du repère initial par une rotation donnée. L'invariance par rotation se traduit alors de la façon suivante : dans sa nouvelle position (c'est-à-dire en utilisant ses nouveaux axes de coordonnées), l'observateur décrit les phénomènes physiques par des lois qui ont la même forme que dans l'ancien repère. Rien ne lui permet d'affirmer que l'une de ses positions est plus fondamentale que l'autre : il est impossible de définir une orientation absolue dans l'espace à partir de l'étude d'un phénomène physique quelconque. Il est d'ailleurs facile de voir que, pour un système isolé, une rotation "passive" est équivalente à la rotation "active" d'un angle égal autour de l'axe opposé.

6-b. Conséquence : conservation du moment cinétique

Nous avons indiqué au § 6-a que l'invariance par rotation se traduit par des propriétés de symétrie des équations qui expriment les lois physiques. Nous allons étudier ici le cas de l'équation de Schrödinger, et montrer que *l'hamiltonien d'un système physique isolé est une observable scalaire.* Considérons un système isolé dans l'état $|\psi(t_0)\rangle$ et effectuons, à l'instant t_0, une rotation $\mathscr{R}$ quelconque ; l'état du système devient :

$$|\psi'(t_0)\rangle = R|\psi(t_0)\rangle \tag{107}$$

où R est "l'image" de la rotation $\mathscr{R}$. Si nous laissons ensuite le système évoluer librement à partir de $|\psi'(t_0)\rangle$, son état à l'instant $t_0 + \mathrm{d}t$ sera, d'après l'équation de Schrôdinger :

$$|\psi'(t_0 + \mathrm{d}t)\rangle = |\psi'(t_0)\rangle + \frac{\mathrm{d}t}{i\hbar}\, H|\psi'(t_0)\rangle \tag{108}$$

---

courant initial, car il dépend du potentiel-vecteur décrivant le champ magnétique. L'interprétation physique de ce phénomène est la suivante. Au lieu de tourner la particule, supposons qu'on tourne rapidement et en sens inverse le champ magnétique. La fonction d'onde n'a pas le temps de changer, ce que traduit bien la formule (19). Si les propriétés physiques sont modifiées, c'est qu'il est apparu un champ électromoteur d'induction qui a agi sur la particule ; cette action ne dépend pas de la manière exacte dont on tourne le champ magnétique, pourvu qu'on le fasse assez rapidement.

Or, si nous n'avions pas effectué la rotation, l'état du système à cet instant $t_0 + \mathrm{d}t$ aurait été :

$$|\psi(t_0 + \mathrm{d}t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle + \frac{\mathrm{d}t}{i\hbar} H|\psi(t_0)\rangle \tag{109}$$

L'invariance par rotation implique (*cf.* § 6-a) que :

$$|\psi'(t_0 + \mathrm{d}t)\rangle = R|\psi(t_0 + \mathrm{d}t)\rangle \tag{110}$$

où R est le même qu'en (107). D'après les deux équations précédentes, ceci entraîne :

$$RH|\psi(t_0)\rangle = H|\psi'(t_0)\rangle \tag{111}$$

soit :

$$RH|\psi(t_0)\rangle = HR|\psi(t_0)\rangle \tag{112}$$

Comme $|\psi(t_0)\rangle$ est quelconque, il s'ensuit que H commute avec tous les opérateurs de rotation. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que H commute avec les opérateurs de rotations infinitésimales, c'est-à-dire avec les trois composantes du moment cinétique total $\mathbf{J}$ du système :

$$[H\ ,\ \mathbf{J}] = 0 \tag{113}$$

H est donc une observable scalaire.

Ainsi, l'invariance par rotation se traduit par le fait que *le moment cinétique total d'un système isolé est une constante du mouvement* : la conservation du moment cinétique apparaît comme une conséquence de l'invariance par rotation.

Remarques:

(i) L'hamiltonien d'un système non isolé n'est en général pas scalaire. Cependant, s'il existe des rotations particulières qui laissent le système invariant [remarque (i) du § 6-a], l'hamiltonien commute avec les opérateurs correspondants. Ainsi, l'hamiltonien d'une particule plongée dans un potentiel central commute avec l'opérateur $\mathbf{L}$ associé au moment cinétique de la particule par rapport au centre de forces.

(ii) Pour un système isolé constitué de plusieurs particules en interaction, l'hamiltonien commute avec le moment cinétique *total.* Par contre, il ne commute pas en général avec le moment cinétique individuel de chaque particule. En effet, pour que le transformé d'un mouvement possible reste un mouvement possible, il faut faire tourner globalement l'ensemble des particules, et non pas seulemént certaines d'entre-elles.

6-c. Applications

Nous venons de montrer que l'invariance par rotation entraîne que le moment cinétique total $\mathbf{J}$ d'un système isolé est une constante du mouvement au sens de la mécanique quantique. Il sera donc commode de chercher les états stationnaires d'un tel système (états propres de l'hamiltonien) qui soient également états propres

de $\mathbf{J}^2$ et J_z ; on rapportera alors l'espace des états à une base standard $|k,j,m\rangle$ constituée par les états propres communs à H, $\mathbf{J}^2$ et J_z :

$$\begin{aligned} H|k,j,m\rangle &= E\ |k,j,m\rangle \\ \mathbf{J}^2|k,j,m\rangle &= j(j+1)\hbar^2\ |k,j,m\rangle \\ J_z|k,j,m\rangle &= m\hbar\ |k,j,m\rangle \end{aligned} \tag{114}$$

α. *Dégénérescence essentielle de rotation*

L'hamiltonien H, étant une observable scalaire, commute avec J_+ et J_-. On en déduit que $|k,j,m+1\rangle$ et $|k,j,m-1\rangle$, qui sont respectivement proportionnels à $J_+|k,j,m\rangle$ et $J_-|k,j,m\rangle$, sont états propres de H avec la même valeur propre que $|k,j,m\rangle$ [le raisonnement est le même que pour la formule (C-48) du Chapitre VI]. On montre ainsi de proche en proche que les $(2j+1)$ vecteurs de la base standard caractérisés par des valeurs données de k et j ont même énergie. La dégénérescence correspondante des valeurs propres de H est qualifiée de "essentielle", car elle provient de l'invariance par rotation et se produit quelle que soit la forme particulière de l'hamiltonien H. Bien entendu, les niveaux d'énergie peuvent dans certains cas présenter des dégénérescences supplémentaires, dites "accidentelles". Nous en verrons un exemple au Chapitre VII, § C.

β. *Eléments de matrice des observables dans une base standard*

Lorsqu'on étudie une grandeur physique déterminée d'un système isolé, la seule connaissance du comportement de l'observable associée lors d'une rotation permet déjà d'établir certaines de ses propriétés, sans avoir à faire appel à sa forme précise : on peut prévoir que seuls certains de ses éléments de matrice dans une base standard telle que $\{|k,j,m\rangle\}$ seront différents de zéro, et donner des relations entre ceux-ci. Ainsi, une observable scalaire n'a d'éléments de matrice qu'entre deux vecteurs de base dont les valeurs de j sont égales, de même que les valeurs de m [ceci résulte du fait que cette observable commute avec $\mathbf{J}^2$ et J_z ; *cf.* théorèmes sur les observables qui commutent, § D-3-a du Chapitre II] ; de plus, ces éléments non nuls sont indépendants de m (car l'observable scalaire commute aussi avec J_+ et J_-). Pour des observables vectorielles ou tensorielles, ces propriétés sont contenues dans le *théorème de Wigner-Eckart,* que nous démontrerons plus loin dans un cas particulier (*cf.* Complément D_X), et qui est fréquemment utilisé dans les domaines de la physique où l'on traite les phénomènes par la mécanique quantique (physique atomique, moléculaire, nucléaire, physique des particules élémentaires, etc.).

Références et conseils de lecture :

Symétries et lois de conservation : Feynman III (1.2), Chap. 17 ; Schiff (1.18), Chap. 7 ; Messiah (1.17), Chap. XV ; voir aussi les articles de Morrisson (2.28), Feinberg et Goldhaber (2.29), Wigner (2.30).

Lien avec la théorie des groupes : Messiah (1.17), Appendice D ; Meijer et Bauer (2.18), Chap. 5 et 6 ; Bacry (10.31), Chap. 6 ; Wigner (2.23), Chap. 14 et 15. Voir aussi Omnès (16.13), en particulier Chap. III.

Complément C_{VI}

Rotation des molécules diatomiques

1. Introduction

Dans le § 1 du Complément A_V, nous avons étudié les vibrations des deux noyaux d'une molécule diatomique autour de leur position d'équilibre, sans nous préoccuper de la rotation de ces deux noyaux autour de leur centre de masse. Nous avons alors obtenu des états stationnaires de vibration, d'énergies E_v, dont les fonctions d'onde $\varphi_v(r)$ ne dépendent que de la distance r entre les noyaux.

Nous allons adopter ici un point de vue complémentaire et étudier la rotation des deux noyaux autour de leur centre de masse sans nous préoccuper de leur vibration, c'est-à-dire en supposant que la distance r qui les sépare reste fixe et égale à r_e (r_e désigne la distance entre les deux noyaux dans la position d'équilibre stable de la molécule ; voir la Figure 1 du Complément A_V). Les fonctions d'onde des états stationnaires de rotation ne peuvent alors dépendre que des angles polaires θ et φ qui repèrent la direction de l'axe moléculaire. Nous verrons que ces fonctions d'onde ne sont autres que les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ [étudiées dans le Chapitre VI (§ D-1) et dans le Complément A_{VI}], et qu'elles correspondent à une énergie de rotation E_l ne dépendant que de l.

En fait, dans le repère du centre de masse, la molécule tourne et vibre à la fois, et les fonctions d'onde de ses états stationnaires doivent être des fonctions des trois variables r, θ et φ. Nous montrerons, dans le Complément F_{VII}, qu'en première approximation ces fonctions d'onde sont de la forme $\varphi_v(r)Y_l^m(\theta, \varphi)/r$ et correspondent à l'énergie $E_v + E_l$. Ce résultat justifiera a postériori l'approche simple que nous avons adoptée jusqu'ici et qui consiste à n'envisager qu'un seul degré de liberté à la fois, rotation ou vibration [1]. Nous commencerons dans le § 2 par présenter l'étude

1. Dans le Complément F_{VII}, nous étudierons également les corrections qui apparaissent du fait du couplage entre les degrés de liberté de vibration et de rotation.

classique d'un système de deux masses séparées par une distance fixe (rotateur rigide). Le traitement quantique de ce problème sera ensuite abordé dans le § 3, où nous utiliserons les résultats du Chapitre VI concernant le moment cinétique orbital. Nous décrirons enfin au § 4 quelques manifestations expérimentales de la rotation des molécules diatomiques (spectre de rotation pure et spectre Raman de rotation).

2. Rotateur rigide. Etude classique

2-a. Notations

Deux particules, de masses m_1 et m_2, sont séparées par une distance fixe r_e. Leur centre de masse O est pris comme origine d'un trièdre trirectangle $Oxyz$ par rapport auquel on repère la direction de l'axe qui les joint, au moyen des angles polaires θ et φ (Fig. 1). Les distances OM_1 et OM_2 sont respectivement désignées par r_1 et r_2 ; par définition même du centre de masse :

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \tag{1}$$

ce qui permet d'écrire :

$$\frac{r_1}{m_2} = \frac{r_2}{m_1} = \frac{r_e}{m_1 + m_2} \tag{2}$$

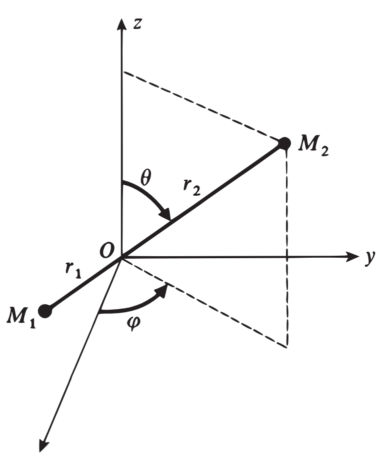


FIGURE *1 – Paramètres définissant la position du rotateur rigide M_1M_2 par rapport à un repère dont l'origine O coïncide avec son centre de masse ; les distances r_1 et r_2 sont fixes ; seuls peuvent varier les angles polaires θ et φ.*

Le moment d'inertie I du système par rapport à O est égal à :

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \tag{3}$$

En introduisant la masse réduite :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{4}$$

et en utilisant (2), on peut mettre I sous la forme :

$$I = \mu r_e^2 \tag{5}$$

2-b. Mouvement du rotateur. Moment cinétique et énergie

Si aucune force extérieure n'agit sur le rotateur, le moment cinétique total $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ du système par rapport au point O est une constante du mouvement. Le rotateur tourne donc autour de O dans un plan perpendiculaire au vecteur fixe $\boldsymbol{\mathcal{L}}$, avec une vitesse angulaire constante ω_R. Le module de $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ est relié à ω_R par :

$$|\boldsymbol{\mathcal{L}}| = m_1 r_1 r_1 \omega_R + m_2 r_2 r_2 \omega_R = I\omega_R \tag{6}$$

c'est-à-dire, compte tenu de (5) :

$$|\boldsymbol{\mathcal{L}}| = \mu r_e^2 \omega_R \tag{7}$$

La fréquence de rotation du système $v_R = \omega_R/2\pi$ est donc proportionnelle au moment cinétique $|\boldsymbol{\mathcal{L}}|$ et inversement proportionnelle au moment d'inertie I.

Dans le repère du centre de masse, l'énergie totale $\mathcal{H}$ du système se réduit à l'énergie cinétique de rotation :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} I\,\omega_R^2 \tag{8}$$

qui peut aussi s'écrire, compte tenu de (6) et (5) :

$$\mathcal{H} = \frac{\boldsymbol{\mathcal{L}}^2}{2I} = \frac{\boldsymbol{\mathcal{L}}^2}{2\mu r_e^2} \tag{9}$$

2-c. Particule fictive associée au rotateur

Les formules (5), (7) et (9) montrent que le problème que nous étudions ici est formellement équivalent à celui d'une particule fictive de masse μ, assujettie à rester à une distance fixe r_e du point O, autour duquel elle tourne à la vitesse angulaire ω_R. Le moment cinétique de cette particule fictive par rapport à O est $\boldsymbol{\mathcal{L}}$.

3. Quantification du rotateur rigide

3-a. Etat quantique et observables du rotateur

Comme r_e est fixe, les paramètres qui définissent la position du rotateur (ou encore celle de la particule fictive associée) sont les angles polaires θ et φ de la Figure 1. L'état quantique du rotateur sera donc décrit par une fonction d'onde $\psi(\theta, \varphi)$ qui ne dépend que de ces deux paramètres, $\psi(\theta, \varphi)$ étant de carré sommable ; nous la supposerons normée :

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \,\mathrm{d}\theta\; |\psi(\theta, \varphi)|^2 = 1 \tag{10}$$

L'interprétation physique de $\psi(\theta, \varphi)$ est la suivante : $|\psi(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$ représente la probabilité de trouver l'axe du rotateur pointant dans l'élément d'angle solide $\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$ autour de la direction d'angles polaires θ et φ.

Afin de pouvoir utiliser les notations de Dirac, il est commode d'associer à toute fonction $\psi(\theta, \varphi)$ de carré sommable un ket $|\psi\rangle$ d'un espace d'états $\mathcal{E}_\Omega$:

$$\psi(\theta, \varphi) \leftrightarrow |\psi\rangle \in \mathcal{E}_\Omega \tag{11}$$

Le produit scalaire de $|\psi\rangle$ par $|\chi\rangle$ est par définition :

$$\langle\chi|\psi\rangle = \int \mathrm{d}\Omega \; \chi^*(\theta,\varphi)\; \psi(\theta,\varphi) \tag{12}$$

où $\chi(\theta,\varphi)$ et $\psi(\theta,\varphi)$ sont les fonctions d'onde associées à $|\chi\rangle$ et $|\psi\rangle$.

L'hamiltonien quantique H du rotateur (ou encore de la particule fictive associée) s'obtient en remplaçant, dans l'expression (9) de l'énergie classique, $\boldsymbol{\mathcal{L}}^2$ par l'opérateur $\mathbf{L}^2$ étudié au § D du Chapitre VI :

$$H = \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r_e^2} \tag{13}$$

C'est un opérateur qui agit dans $\mathcal{E}_\Omega$. D'après la formule (D-6-a) du Chapitre VI, si $|\psi\rangle$ est représenté par la fonction d'onde $\psi(\theta,\varphi)$, $H|\psi\rangle$ est représenté par :

$$H|\psi\rangle \leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\mathrm{tg}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi(\theta,\varphi) \tag{14}$$

D'autres observables intéressantes, que nous étudierons plus loin, sont celles qui correspondent aux trois projections algébriques x, y, z du segment M_1M_2 (x, y, z sont également les coordonnées de la particule fictive) :

$$\begin{aligned} x &= r_e \sin\theta\cos\varphi \\ y &= r_e \sin\theta\sin\varphi \\ z &= r_e\cos\theta \end{aligned} \tag{15}$$

L'intérêt de ces variables apparaîtra au § 4-a. Les observables X, Y, Z correspondant à x, y, z agissent dans $\mathcal{E}_\Omega$. Aux kets $X|\psi\rangle, Y|\psi\rangle, Z|\psi\rangle$, sont associées les fonctions :

$$\begin{aligned} X|\psi\rangle &\leftrightarrow r_e \sin\theta\;\cos\varphi\;\psi(\theta,\varphi) \\ Y|\psi\rangle &\leftrightarrow r_e \sin\theta\;\sin\varphi\;\psi(\theta,\varphi) \\ Z|\psi\rangle &\leftrightarrow r_e\cos\theta\;\psi(\theta,\varphi) \end{aligned} \tag{16}$$

Remarque:

Comme nous l'avons déjà souligné dans l'introduction, les véritables fonctions d'onde de la molécule dépendent de r, θ, φ. De même, les observables de cette molécule, obtenues à partir des grandeurs classiques correspondantes par les règles de quantification du Chapitre III, agissent sur ces fonctions de trois variables et non pas uniquement sur les fonctions de θ et φ. Nous justifierons dans le Complément F_{VII} le point de vue simple que nous adoptons ici et qui consiste à ignorer la partie radiale des fonctions d'onde et à considérer r comme un paramètre fixe et égal à r_e [*cf.* formules (14) et (16)].

3-b. Etats propres et valeurs propres de l'hamiltonien

Nous avons déterminé, au § D du Chapitre VI, les valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{L}^2$: elles sont de la forme $l(l+1)\hbar^2$, où l est un entier non négatif a priori quelconque. Nous connaissons de plus un système orthonormé de fonctions propres

de $\mathbf{L}^2$, les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta,\varphi)$, qui constituent une base dans l'espace des fonctions de carré sommable en θ et φ (§ D-l-c-β du Chapitre VI). Désignons par $|l,m\rangle$ le ket de $\mathcal{E}_\Omega$ associé à $Y_l^m(\theta,\varphi)$:

$$Y_l^m(\theta,\varphi) \leftrightarrow |l,m\rangle \tag{17}$$

On déduit de (13) que :

$$H|l,m\rangle = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}\ |l,m\rangle \tag{18}$$

Il est d'usage de poser :

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I} = \frac{\hbar}{4\pi\mu r_e^2} \tag{19}$$

B est appelé "constante de rotation", et a les dimensions d'une fréquence [2]. Les valeurs propres de H sont alors de la forme :

$$E_l = Bh\, l(l+1) \tag{20}$$

Comme, pour une valeur de l donnée, il existe $(2l+1)$ harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta,\varphi)\,(m=-l,-l+1,...,l)$, on voit que chaque valeur propre E_l est dégénérée $(2l+1)$ fois. La Figure 2 représente les premiers niveaux d'énergie du rotateur. L'écart entre deux niveaux consécutifs, l et $l-1$, est égal à :

$$E_l - E_{l-1} = Bh\Big[l(l+1) - l(l-1)\Big] = 2Bhl \tag{21}$$

Il croît linéairement avec l.

Les états propres de H satisfont aux relations d'orthogonalité et de fermeture suivantes (déduites de celles que vérifient les harmoniques sphériques, § D-1-c-β du Chapitre VI) :

$$\begin{aligned}&\langle l,m|l',m'\rangle = \delta_{ll'}\ \delta_{mm'}\\ &\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} |l,m\rangle\langle l,m| = 1\end{aligned} \tag{22}$$

L'état quantique le plus général du rotateur se développe sur les états $|l,m\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} c_{l,m}(t)\ |l,m\rangle \tag{23}$$

La composante :

$$c_{l,m}(t) = \langle l,m|\psi(t)\rangle = \int \mathrm{d}\Omega\ Y_l^{m*}(\theta,\varphi)\ \psi(\theta,\varphi;t) \tag{24}$$

évolue au cours du temps conformément à l'équation :

$$c_{l,m}(t) = c_{l,m}(0)\,\mathrm{e}^{-iE_l t/\hbar} \tag{25}$$

2. On introduit parfois la vitesse de la lumière c au dénominateur du second membre de (19). B a alors les dimensions de l'inverse d'une longueur, et s'exprime en cm^{-1} (dans le système CGS).

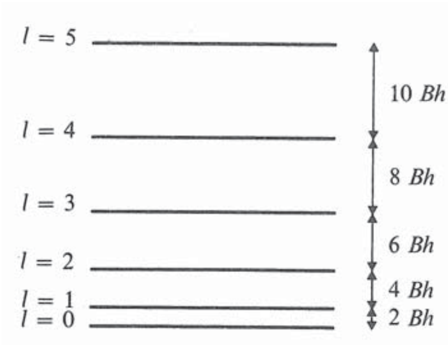


FIGURE 2 – *Premiers niveaux du rotateur rigide, d'énergies*

$$E_l = Bhl(l+1)$$

(avec $l = 0, 1, 2...$*). Chaque niveau* E_l *pour lequel* $l \geq 1$ *est séparé du niveau immédiatement inférieur par une énergie* $2Bhl$.

3-c. Etude de l'observable *Z*

Nous avons introduit plus haut les observables X, Y, Z, correspondant aux projections sur les trois axes du segment M_1M_2. Nous allons étudier dans ce paragraphe l'évolution des valeurs moyennes de ces observables, et comparer les résultats obtenus à ceux que prédit la mécanique classique. Nous nous contenterons de calculer $\langle Z\rangle(t)$; $\langle X\rangle(t)$ et $\langle Y\rangle(t)$ ont des propriétés analogues.

Une fréquence de Bohr $(E_l - E_{l'})/h$ est susceptible d'apparaître dans la fonction $\langle Z\rangle(t)$ si Z a un élément, de matrice non nul entre un état $|l, m\rangle$ d'énergie E_l et un état $|l', m'\rangle$ d'énergie $E_{l'}$. Le premier problème à résoudre consiste donc à trouver les éléments de matrice non nuls de Z. Nous utiliserons pour cela la relation suivante, que l'on peut établir à partir des propriétés mathématiques des harmoniques sphériques [Complément A$_{\text{VI}}$, relation (35)] :

$$\cos\theta \; Y_l^m(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{l^2-m^2}{4l^2-1}} \; Y_{l-1}^m(\theta,\varphi) + \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{4(l+1)^2-1}} \; Y_{l+1}^m(\theta,\varphi) \tag{26}$$

On en déduit, grâce à (16), (17) et (22) :

$$\langle l', m'|Z|l, m\rangle = r_e \delta_{mm'} \left[\delta_{l',l-1}\sqrt{\frac{l^2-m^2}{4l^2-1}} + \delta_{l',l+1}\sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{4(l+1)^2-1}} \right] \tag{27}$$

Remarque:

D'après (27), les règles de sélection satisfaites par Z sont : $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0$. On peut montrer que pour X et Y on a : $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$. Comme les énergies ne dépendent que de l, les fréquences de Bohr sont les mêmes pour $\langle X\rangle, \langle Y\rangle$ et $\langle Z\rangle$.

L'opérateur Z ne peut donc connecter que deux états appartenant à des niveaux adjacents de la Figure 2 (les transitions correspondantes sont représentées par des flèches verticales sur la Figure 2). Les seules fréquences de Bohr apparaissant dans l'évolution de $\langle Z\rangle(t)$ sont par conséquent de la forme :

$$\nu_{l,l-1} = \frac{E_l - E_{l-1}}{h} = 2Bl \tag{28}$$

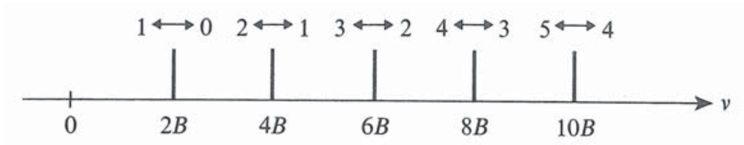


FIGURE *3 – Fréquences apparaissant dans l'évolution de la valeur moyenne de l'observable Z. Du fait de la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$, seules interviennent les fréquences de Bohr $2Bl$ (avec $l \geq 1$) associées à deux niveaux E_l et E_{l-1} adjacents sur la Figure 2.*

Elles forment une suite de fréquences équidistantes, séparées par l'intervalle $2B$ (Fig. 3).

La valeur moyenne $\langle Z \rangle(t)$ ne peut donc évoluer qu'à une série de fréquences bien définies, à la différence du cas classique où la fréquence de rotation v_R du rotateur peut prendre n'importe quelle valeur.

Si le système est dans un état stationnaire $|l, m\rangle$, $\langle Z \rangle(t)$ est toujours nulle d'après (27), même pour l grand. Pour obtenir un état quantique dans lequel $\langle Z \rangle$ se comporte de façon analogue à la variable classique z correspondante, il faut superposer un grand nombre d'états $|l, m\rangle$. Supposons en effet que l'état du système est donné par la formule (23), et que les nombres $|c_{l,m}(0)|^2$ ont des valeurs qui varient avec l comme le représente la Figure 4 : la valeur de l la plus probable, $l_{\mathbf{M}}$, est très grande ; la dispersion Δl sur les valeurs de l est aussi très grande en valeur absolue, mais très faible en valeur relative :

$$l_M, \Delta l \gg 1 \tag{29a}$$

$$\frac{\Delta l}{l_M} \ll 1 \tag{29b}$$

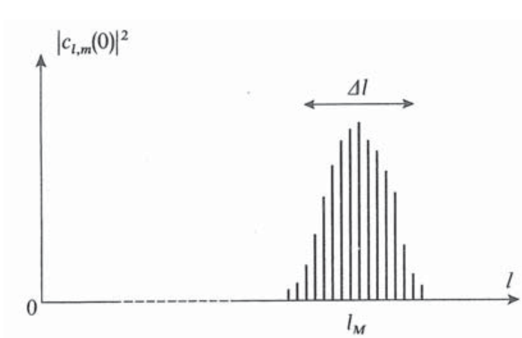


FIGURE *4 – Carrés des modules des coefficients d'un état "quasi classique" sur les états stationnaires $|l, m\rangle$ du rotateur rigide. La dispersion Δl est importante ; cependant, comme la valeur $l_{\mathbf{M}}$ la plus probable de l est très élevée, on a $\Delta l / l_{\mathbf{M}} \ll 1$ et la précision relative sur l est très bonne.*

On montre alors que, dans un tel état :

$$\langle \mathbf{L} \rangle^2 \simeq \langle \mathbf{L}^2 \rangle \simeq l_M(l_M + 1)\hbar^2 \simeq l_M^2 \hbar^2 \tag{30}$$

Par ailleurs, les fréquences de Bohr qui interviennent dans $\langle Z \rangle(t)$ sont alors toutes très voisines (en valeur relative) de :

$$\nu_M = 2Bl_M \tag{31}$$

En éliminant l_M entre (30) et (31), on obtient d'après (19) :

$$\nu_M \simeq \frac{2B|\langle \mathbf{L} \rangle|}{\hbar} = \frac{|\langle \mathbf{L} \rangle|}{2\pi I} \tag{32}$$

qui est l'équivalent de la relation classique (6).

Remarque:
Il est intéressant d'étudier plus en détail le mouvement du paquet d'ondes correspondant à l'état de la Figure 4. Il est représenté par une fonction de θ et φ, et on peut considérer qu'il évolue sur la sphère de rayon unité. La discussion précédente montre que ce paquet d'ondes tourne sur la sphère à la fréquence moyenne v_M. Par suite de la dispersion Δl sur l, et de la dispersion correspondante $2B\Delta l$ sur les fréquences de Bohr intervenant dans $\langle X \rangle$, $\langle Y \rangle$ et $\langle Z \rangle$, le paquet d'ondes se déforme au cours du temps. Cette déformation est appréciable au bout d'un temps de l'ordre de :

$$\tau \simeq \frac{1}{2B\Delta l} \tag{33}$$

Comme la dispersion sur l est faible en valeur relative :

$$\nu_M \tau \simeq \frac{l_M}{\Delta l} \gg 1 \tag{34}$$

La déformation du paquet d'ondes est donc lente par rapport à sa rotation.

En fait, les fréquences de Bohr du système forment une suite *discrète* de fréquences *équidistantes*, séparées par l'intervalle $2B$. Le mouvement résultant de la superposition de ces fréquences est donc périodique, de période :

$$T = \frac{1}{2B} \tag{35}$$

avec, d'après (29a) :

$$T \gg \tau \gg \frac{1}{\nu_M} \tag{36}$$

La déformation du paquet d'ondes n'est donc pas irréversible, mais se fait selon un cycle qui se répète périodiquement. Ceci est lié au fait que le paquet d'ondes évolue sur la sphère de rayon unité, qui est une surface bornée. Ce comportement est à comparer avec celui des paquets d'ondes libres (étalement irréversible ; Complément G_I) et celui des états quasi classiques de l'oscillateur harmonique (oscillation sans déformation ; Complément G_V).

4. Manifestations expérimentales de la rotation des molécules

4-a. Molécules hétéropolaires. Spectre de rotation pure

α. Description du spectre

Si la molécule est constituée de deux atomes différents, les électrons sont attirés par l'atome le plus électronégatif et la molécule possède en général un moment

dipolaire électrique *permanent* d_0, porté par l'axe moléculaire. La projection sur Oz du moment dipolaire électrique devient en mécanique quantique une observable proportionnelle à Z. Nous avons vu plus haut que $\langle Z \rangle(t)$ évolue à toutes les fréquences de Bohr $2Bl$ ($l = 1, 2, 3, ...$) représentées sur la Figure 3. On comprend ainsi comment la molécule est couplée au champ électromagnétique et peut absorber ou émettre du rayonnement polarisé[3] parallèlement à Oz, à condition que la fréquence de ce rayonnement coïncide avec l'une des fréquences de Bohr $2Bl$.

Le spectre correspondant d'absorption ou d'émission de la molécule est appelé "spectre de rotation pure". Il est constitué d'une série de raies équidistantes en fréquences, l'intervalle entre deux raies consécutives étant égal à $2B$, comme sur la Figure 3. En absorption (ou émission), la raie de fréquence $2Bl$ correspond au passage de la molécule du niveau $l-1$ au niveau l (ou du niveau l au niveau $l-1$), en même temps qu'un photon de fréquence $2Bl$ est absorbé (ou émis) ; la Figure 5 schématise ce processus [(5a) représente l'absorption, et (5b) l'émission d'un photon de fréquence $2Bl$].

Les spectres de rotation pure des molécules diatomiques fournissent donc une vérification expérimentale directe des résultats obtenus dans la quantification de l'observable $\mathbf{L}^2$.

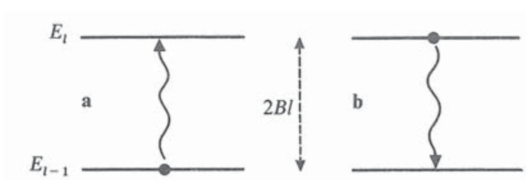


FIGURE 5 – *Représentation schématique du passage de la molécule d'un niveau de rotation au niveau voisin avec absorption (fig. a) ou émission (fig. b) d'un photon.*

β. Comparaison avec le spectre de "vibration pure"

Dans le § 1-c-α du Complément A_V, nous avons étudié le spectre de "vibration pure" d'une molécule diatomique hétéropolaire. Il est intéressant de comparer ce spectre avec le spectre de rotation pure que nous étudions ici.

(i) Les fréquences de rotation d'une molécule diatomique sont de façon générale beaucoup plus basses que les fréquences de vibration. L'écart $2B/c$ entre deux raies de rotation varie entre quelques dixièmes et quelques dizaines de cm^{-1}. Pour les faibles valeurs de l, les fréquences de rotation $2Bl$ correspondent donc à des longueurs d'onde de l'ordre du cm ou du mm. Ainsi, pour HCl, l'écart $2B/c$ est égal à 20,8 cm^{-1} alors que la fréquence de vibration, qui correspond à 2 886 cm^{-1}, est plus de cent fois supérieure. Les spectres de rotation pure tombent donc dans l'infrarouge très lointain ou dans le domaine des micro-ondes.

Remarque:

Comme nous le montrerons dans le Complément F_{VII}, la rotation des molécules se manifeste également par une structure fine du spectre de vibration (spectre de vibration-rotation). On peut alors mesurer $2B$ dans un domaine

3. En étudiant le mouvement de $\langle X \rangle(t)$ et $\langle Y \rangle(t)$, on voit que la molécule peut également absorber ou émettre du rayonnement polarisé parallèlement à Ox ou Oy.

de longueurs d'ondes qui n'est plus celui des micro-ondes. La même remarque s'applique à l'effet Raman de rotation (§ 4-b ci-dessous), qui apparaît comme une structure rotationnelle d'une raie optique.

(ii) Le spectre de "vibration pure" étudié dans le Complément A_V ne comporte *qu'une raie de vibration.* Ceci est dû au fait que les divers niveaux de vibration sont équidistants (si l'on néglige l'anharmonicité du potentiel) et qu'il n'apparaît par suite qu'une fréquence de Bohr dans le mouvement du dipôle (règle de sélection $\Delta v = \pm 1$). Par contre, le spectre de rotation pure comporte une *série de raies équidistantes.*

(iii) Nous avons indiqué dans le Complément A_V que le moment dipolaire électrique permanent de la molécule hétéropolaire pouvait se développer en puissances de $r - r_e$ au voisinage de la position d'équilibre stable de la molécule :

$$D(r) = d_0 + d_1(r - r_e) + ... \tag{37}$$

Si le spectre de vibration pure apparaît, c'est uniquement parce que $D(r)$ varie avec r : d_1 doit donc être différent de zéro. Par contre, même si r reste fixe et égal à r_e, la rotation de la molécule module la projection du dipôle électrique sur l'un des axes, pourvu que d_0 soit différent de zéro. On conçoit ainsi que l'étude de l'intensité des raies de vibration et de rotation permette d'atteindre séparément les coefficients d_1 et d_0 de (37).

γ. *Applications*

L'étude des spectres de rotation pure est susceptible d'applications intéressantes, dont nous citerons trois exemples.

(i) La mesure de l'intervalle $2B$ entre deux raies consécutives donne, d'après la formule (19), le moment d'inertie I de la molécule. Si l'on connaît m_1 et m_2, on en déduit l'écart r_e des deux noyaux dans la position d'équilibre stable de la molécule [r_e est l'abscisse du minimum de la courbe $V(r)$ de la Figure 1 du Complément A_V]. Rappelons que la mesure de la fréquence de vibration donne la courbure de $V(r)$ en $r = r_e$.

(ii) Considérons deux molécules diatomiques $N - M$ et $N - M'$ où deux isotopes M et M' d'un même élément sont liés au même atome N. Comme les distances r_e entre les noyaux sont égales dans les deux molécules, la mesure du rapport des coefficients B correspondants, qui peut être faite avec une grande précision, fournit le rapport des masses des deux isotopes M et M'.

On pourrait également comparer les fréquences de vibration des deux molécules, mais il est préférable d'utiliser le spectre de rotation car les fréquences de rotation varient en $1/\mu$ [formule (19)], alors que les fréquences de vibration varient en $1/\sqrt{\mu}$ [formule (5) de A_V].

(iii) Lorsque l'on étudie un échantillon contenant un grand nombre de molécules identiques, les intensités relatives des raies (en absorption ou en émission) du spectre de rotation pure donnent des informations sur la répartition des molécules entre les divers niveaux dégénérés E_l. En effet, contrairement à ce qui se passe pour le spectre de vibration, la transition entre deux niveaux adjacents donnés (flèches de la Figure 2) s'effectue à une fréquence particulière, caractéristique de ces deux niveaux ; on conçoit alors que l'intensité de la raie correspondante dépende du nombre de molécules qui se trouvent dans les états correspondant aux deux niveaux.

On peut utiliser ces renseignements pour déterminer la température d'un milieu[4]. En effet, si l'équilibre thermodynamique est atteint, on sait que la probabilité pour qu'une molécule donnée soit dans un état déterminé d'énergie E_l est proportionnelle à $\mathrm{e}^{-E_l/kT}$; comme la dégénérescence du niveau de rotation E_l est $(2l+1)$, la probabilité totale $\mathcal{P}_l$ qu'a la molécule considérée de se trouver dans l'un quelconque des états du niveau E_l ("population" du niveau E_l) s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_l &= \frac{1}{Z}(2l+1)\mathrm{e}^{-E_l/kT} \\ &= \frac{1}{Z}(2l+1)\mathrm{e}^{-l(l+1)hB/kT}\end{aligned} \tag{38}$$

où :

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{e}^{-l(l+1)hB/kT} \tag{39}$$

est la fonction de partition. Si l'on étudie un système comprenant un grand nombre de molécules dont on peut négliger les interactions, $\mathcal{P}_l$ donne la proportion de celles qui ont pour énergie E_l.

Aux températures usuelles, hB est faible devant kT, de sorte que plusieurs niveaux de rotation sont peuplés. Remarquons d'ailleurs que la présence du facteur $(2l+1)$ entraîne que ce ne sont pas les niveaux les plus bas qui sont les plus peuplés : la Figure 6 indique l'allure de $\mathcal{P}_l$ en fonction de l pour une température T telle que hB/kT soit de l'ordre de 1/10. Rappelons que les niveaux de vibration sont au contraire non dégénérés, et que leur séparation est grande devant hB ; par conséquent, lorsque la répartition des molécules entre les divers niveaux de rotation est celle de la Figure 6, elles sont pratiquement toutes dans l'état fondamental de vibration ($v = 0$).

4-b. Molécules homopolaires. Spectres Raman de rotation

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le § 1-c-β du Complément $\mathrm{A_V}$, une molécule homopolaire (c'est-à-dire constituée de deux atomes identiques) ne possède pas de moment dipolaire électrique permanent : dans la formule (37) précédente, on a $d_0 = d_1 = ... = 0$. La vibration et la rotation de la molécule ne font apparaître aucun couplage avec le champ électromagnétique et la molécule est par suite "inactive" dans l'infrarouge proche (vibration) et dans le domaine des microondes (rotation). Comme pour la vibration (*cf.* § 1-c-β de $\mathrm{A_V}$), on peut cependant observer la rotation de la molécule grâce à la diffusion inélastique d'une onde lumineuse (effet Raman).

α. *Effet Raman de rotation. Traitement classique*

Nous avons déjà introduit dans le Complément $\mathrm{A_V}$ la susceptibilité χ d'une molécule dans le domaine optique : une onde lumineuse incidente, dont le champ électrique est $\mathbf{E}\mathrm{e}^{i\Omega t}$, met en mouvement forcé les électrons de la molécule et fait

4. On utilise d'ailleurs plutôt le spectre de vibration-rotation ou le spectre Raman de rotation, qui tombent dans des domaines de fréquences plus commodes que le spectre de rotation pure.

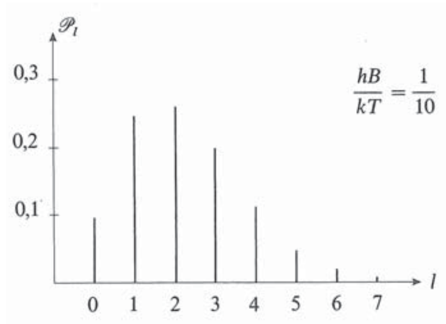


FIGURE 6 – *Population $\mathcal{P}_l$ des divers niveaux de rotation E_l à l'équilibre thermodynamique. Le fait que $\mathcal{P}_l$ commence par croître avec l provient de la dégénérescence $(2l+1)$ des niveaux E_l ; lorsque l devient suffisamment grand, le facteur de Boltzmann $e^{-E_l/kT}$ l'emporte et est responsable de la décroissance de $\mathcal{P}_l$.*

apparaître un moment dipolaire électrique $\mathbf{D}e^{i\Omega t}$, oscillant à la même fréquence que l'onde incidente ; χ est le coefficient de proportionnalité entre $\mathbf{D}$ et $\mathbf{E}$. Si $\mathbf{E}$ est parallèle à l'axe de la molécule, χ dépend de la distance r entre les deux noyaux : lorsque la molécule vibre, χ vibre à la même fréquence et c'est là l'origine de l'effet Raman de vibration décrit dans le § 1-c-β de A_V.

En fait, une molécule diatomique est un système anisotrope. Lorsque l'orientation de l'axe de la molécule est quelconque par rapport à $\mathbf{E}$, $\mathbf{D}$ n'est en général pas parallèle à $\mathbf{E}$: la relation entre $\mathbf{D}$ et $\mathbf{E}$ est tensorielle (χ est le "tenseur de susceptibilité"). Le moment dipolaire $\mathbf{D}$ est parallèle à $\mathbf{E}$ dans les deux cas simples suivants : $\mathbf{E}$ parallèle à l'axe moléculaire (on a alors $\chi = \chi_{/\!/}$) et $\mathbf{E}$ perpendiculaire à cet axe ($\chi = \chi_\perp$). Dans le cas général, prenons l'axe Oz selon le champ électrique $\mathbf{E}$ de l'onde lumineuse (supposée polarisée) ; considérons alors une molécule dont l'axe pointe dans la direction d'angles polaires θ et φ, et calculons la composante sur Oz du dipôle induit par $\mathbf{E}$ sur cette molécule. On peut décomposer $\mathbf{E}$ en une composante $\mathbf{E}_{/\!/}$ parallèle à l'axe de la molécule, et une composante $\mathbf{E}_\perp$, perpendiculaire à M_1M_2 et contenue dans le plan formé par Oz et M_1M_2 (Fig. 7). Le dipôle induit sur la molécule par le champ $\mathbf{E}\cos\Omega t$ est alors égal à :

$$\mathbf{D} = (\chi_{/\!/}\mathbf{E}_{/\!/} + \chi_\perp \mathbf{E}_\perp)\cos\Omega t \tag{40}$$

On calcule sans difficulté sa projection sur Oz :

$$\begin{aligned} D_z &= (\cos\theta\,\chi_{/\!/}|\mathbf{E}_{/\!/}| + \sin\theta\,\chi_\perp|\mathbf{E}_\perp|)\cos\Omega t \\ &= (\cos^2\theta\,\chi_{/\!/} + \sin^2\theta\,\chi_\perp)E\cos\Omega t \\ &= [\chi_\perp + (\chi_{/\!/} - \chi_\perp)\cos^2\theta]E\cos\Omega t \end{aligned} \tag{41}$$

On voit que D_z dépend de θ parce que $\chi_{/\!/}$ et $\chi_\perp$ ne sont pas égaux (anisotropie de la molécule).

Pour voir ce qui se passe lorsque la molécule tourne, commençons par raisonner classiquement. La rotation de la molécule à la fréquence $\omega_R/2\pi$ entraîne que

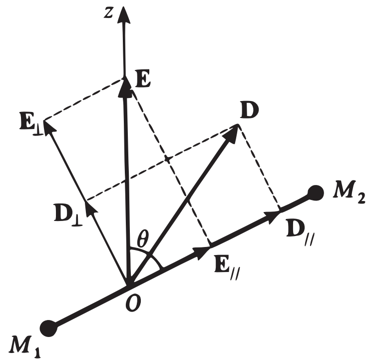


Figure 7 – *Décomposition du champ électrique* $\mathbf{E}$ *en une composante* $\mathbf{E}_{/\!/}$ *parallèle à l'axe moléculaire et une composante* $\mathbf{E}_\perp$ *perpendiculaire à cet axe ; ces champs induisent dans la molécule des dipoles électriques* $\chi_{/\!/}\mathbf{E}_{/\!/}$ *et* $\chi_\perp\mathbf{E}_\perp$ *qui leur sont colinéaires ; cependant, comme* $\chi_{/\!/}$ *et* $\chi_\perp$ *ont des valeurs différentes (anisotropie de la molécule), le dipôle induit* $D = \chi_{/\!/}\mathbf{E}_{/\!/} + \chi_\perp\mathbf{E}_\perp$ *n'est pas colinéaire à* E.

$\cos\theta$ oscille à la même fréquence :

$$\cos\theta = \alpha\cos(\omega_R t - \beta) \tag{42}$$

où α et β dépendent des conditions initiales et de l'orientation du moment cinétique $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ (qui est fixe). On voit alors que le terme en $\cos^2\theta$ de (41) donne naissance à des composantes de D_z oscillant aux fréquences $(\Omega \pm 2\omega_R)/2\pi$, qui viennent s'ajouter à une composante variant à la fréquence $\Omega/2\pi$ (le fait que la rotation de la molécule à la fréquence $\omega_R/2\pi$ module sa polarisabilité à la fréquence double se comprend facilement : après un demi-tour complet, effectué en une demi-période, la molécule se retrouve dans la même disposition géométrique vis-à-vis de l'onde lumineuse incidente). La lumière réémise avec une polarisation parallèle à Oz est celle qui est rayonnée par D_z. On voit qu'elle comporte une raie non déplacée de fréquence $\Omega/2\pi$ (raie Rayleigh), ainsi que deux raies déplacées de part et d'autre de la raie Rayleigh et de fréquences $(\Omega - 2\omega_R)/2\pi$ (raie Raman Stokes) et $(\Omega + 2\omega_R)/2\pi$ (raie Raman anti-Stokes).

β. Règles de sélection quantiques. Allure du spectre Raman

Quantiquement, la diffusion Raman correspond à un processus de diffusion inélastique dans lequel la molécule passe du niveau E_l au niveau $E_{l'}$ alors que l'énergie $\hbar\Omega$ du photon devient $\hbar\Omega + E_l - E_{l'}$ (l'énergie totale du système étant ainsi conservée au cours du processus).

La théorie quantique de l'effet Raman (que nous ne développerons pas ici) indique que la probabilité d'un tel processus fait intervenir les éléments de matrice de $(\chi_{/\!/} - \chi_\perp)\cos^2\theta + \chi_\perp$ entre les états initial $Y_l^m(\theta,\varphi)$ et final $Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi)$ de la molécule :

$$\int \mathrm{d}\Omega\; Y_{l'}^{m'*}(\theta,\varphi)\left[(\chi_{/\!/} - \chi_\perp)\cos^2\theta + \chi_\perp\right] Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{43}$$

On peut montrer, à partir des propriétés des harmoniques sphériques, qu'un tel élément de matrice n'est différent de zéro que si [5] :

$$l' - l = 0, +2, -2 \tag{44}$$

5. L'intégrale (43) est également nulle si $m \neq m'$. Si l'on s'intéresse à la lumière réémise avec un état de polarisation différent de celui de l'onde lumineuse incidente, on obtient les règles de sélection suivantes pour m : $\Delta m = 0, \pm1, \pm2$.

La raie Rayleigh (correspondant à $l = l'$) est unique. Comme les niveaux de rotation ne sont pas équidistants, il y a plusieurs raies Raman anti-Stokes (correspondant à $l' = l - 2$), de fréquences :

$$\begin{cases} \dfrac{\Omega}{2\pi}\dfrac{E_{l'+2} - E_{l'}}{h} = \dfrac{\Omega}{2\pi} + 4B\left(l' + \dfrac{3}{2}\right) \\ \text{avec} \quad l' = 0, 1, 2, ... \end{cases} \tag{45}$$

et plusieurs raies Raman Stokes (correspondant à $l' = l + 2$), de fréquences :

$$\begin{cases} \dfrac{\Omega}{2\pi}\dfrac{E_{l} - E_{l+2}}{h} = \dfrac{\Omega}{2\pi} - 4B\left(l + \dfrac{3}{2}\right) \\ \text{avec} \quad l = 0, 1, 2, ... \end{cases} \tag{46}$$

L'allure du spectre Raman de rotation est représentée sur la Figure 8. Les raies Stokes et anti-Stokes sont disposées symétriquement de part et d'autre de la raie Rayleigh. L'écart entre deux raies Stokes (ou anti-Stokes) consécutives est égal à $4\,B$, c'est-à-dire au *double* de l'intervalle qui séparerait deux raies consécutives du spectre de rotation pure, si ce dernier existait. Par ailleurs, comme la fréquence de vibration est très supérieure à B, les raies Raman Stokes et anti-Stokes de vibration sont situées beaucoup plus loin à gauche et à droite de la raie Rayleigh que les raies Raman de rotation : c'est pourquoi elles n'apparaissent pas sur la figure (ces raies Raman de vibration ont d'ailleurs elles-mêmes une structure rotationnelle analogue à celle de la Figure 8).

Remarques:

(i) Prenons un paquet d'ondes du type de ceux étudiés plus haut au § 3-c, c'est-à-dire pour lequel les valeurs de l sont groupées autour d'un entier l_M très grand (Fig. 4). D'après (45) et (46), les fréquences des différentes raies Stokes et anti-Stokes seront très voisines (en valeur relative) de :

$$\frac{\Omega}{2\pi} \pm 4Bl_M \tag{47}$$

c'est-à-dire encore d'après (31) :

$$\frac{\Omega}{2\pi} \pm 2\nu_M \tag{48}$$

où ν_M est la fréquence moyenne de rotation de la molécule. Le traitement quantique permet ainsi de retrouver à la limite classique les résultats du § 4-b-α précédent.

(ii) Dans les spectres Raman de rotation, les raies Stokes et anti-Stokes apparaissent avec des intensités comparables car, hB étant petit devant kT, des niveaux de l grand ont des populations importantes, ce qui est indispensable pour l'observation des raies anti-Stokes où l'état initial de la molécule doit être au moins $l = 2$. Par contre, la raie anti-Stokes de vibration a une intensité très faible devant la raie Stokes. En effet, l'énergie de vibration est très grande devant kT ; la population du niveau fondamental de vibration $v = 0$ est beaucoup plus grande que les autres et les processus Stokes $v = 0 \longrightarrow v = 1$ sont beaucoup plus fréquents que les processus anti-Stokes $v = 1 \longrightarrow v = 0$.

(iii) L'effet Raman de rotation existe également pour les molécules hétéropolaires.

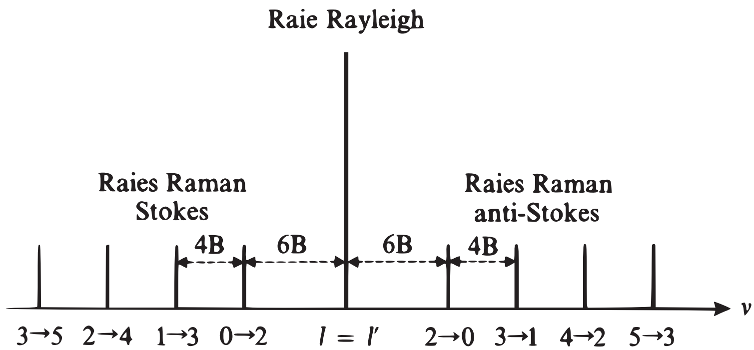


FIGURE 8 – *Spectre Raman de rotation d'une molécule. Cette molécule, initialement dans le niveau de rotation E_l, diffuse de manière inélastique un photon incident d'énergie $\hbar\Omega$; après diffusion, la molécule est passée dans le niveau de rotation $E_{l'}$, et l'énergie du photon est $\hbar\Omega + E_l - E_{l'}$ (conservation de l'énergie). Si $l = l'$, le photon diffusé a même fréquence $\nu = \Omega/2\pi$ que le photon incident, ce qui donne la raie Rayleigh. Mais on peut également avoir $l' - l = \pm 2$; si $l' = l + 2$, la fréquence du photon diffusé est plus faible (diffusion Stokes), si $l' = l - 2$ plus élevée (diffusion anti-Stokes). Les niveaux de rotation E_l n'étant pas équidistants (cf. Fig. 2), il y a autant de raies Stokes, ou anti-Stokes, que de valeurs de l ; ces raies sont notées sur la figure $l \longrightarrow l'$ (avec $l' = l \pm 2$).*

Références et conseils de lecture :

Karplus et Porter (12.1), § 7.4 ; Herzberg (12.4), Vol. I, Chap. III, §§ 1 et 2 ; Landau et Lifshitz (1.19), Chap. XI et XIII ; Townes et Schawlow (12.10), Chap. 1 à 4.

Complément D_{VI}

Moment cinétique des états stationnaires d'un oscillateur harmonique à deux dimensions

Nous allons dans ce complément nous intéresser aux propriétés quantiques d'un oscillateur harmonique à deux dimensions. L'intérêt d'une telle étude n'est pas simplement de conduire à un problème de mécanique quantique qui est exactement soluble sans calculs compliqués. Elle fournit en outre un exemple simple d'application des propriétés du moment cinétique orbital **L** puisque, comme nous allons le voir, les états stationnaires d'un tel oscillateur peuvent être classés en fonction des valeurs possibles de l'observable L_z ; de plus, les résultats que nous allons obtenir seront utiles dans le Complément E_{VI} qui suit.

1. Introduction

1-a. Rappels classiques

Une particule physique se déplace toujours dans l'espace à trois dimensions. Cependant, si son énergie potentielle ne dépend que de x et y, on est ramené à un problème à deux dimensions. Nous allons supposer ici que cette énergie potentielle s'écrit :

$$V(x, y) = \frac{\mu}{2}\omega^2(x^2 + y^2) \tag{1}$$

où μ est la masse de la particule, et ω une constante. La fonction de Hamilton du système s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{xy} + \mathcal{H}_z \tag{2}$$

avec :

$$\mathcal{H}_{xy} = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}\mu\omega^2(x^2 + y^2)$$
$$\mathcal{H}_z = \frac{1}{2\mu}p_z^2 \tag{3}$$

p_x, p_y, p_z étant les trois composantes de l'impulsion $\mathbf{p}$ de la particule. $\mathcal{H}_{xy}$ est un hamiltonien d'oscillateur harmonique à deux dimensions.

Les équations du mouvement s'intégrent aisément pour donner :

$$\begin{cases} p_z(t) = p_0 \\ z(t) = \dfrac{p_0}{\mu}t + z_0 \end{cases} \tag{4}$$

$$\begin{cases} x(t) = x_M \cos(\omega t - \varphi_x) \\ p_x(t) = -\mu\omega\, x_M \sin(\omega t - \varphi_x) \end{cases} \tag{5}$$

$$\begin{cases} y(t) = y_M \cos(\omega t - \varphi_y) \\ p_y(t) = -\mu\omega\, y_M \sin(\omega t - \varphi_y) \end{cases} \tag{6}$$

où p_0, z_0, x_M, φ_x, y_M, φ_y sont des constantes dépendant des conditions initiales (nous supposons x_M et y_M positifs).

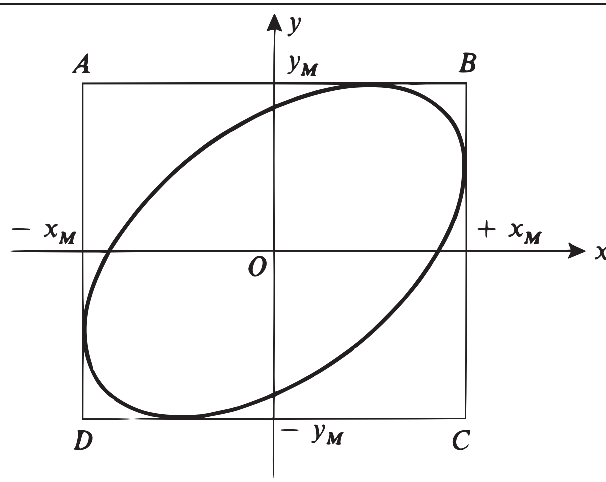


FIGURE 1 – *Projection sur le plan xOy de la trajectoire classique d'une particule plongée dans un potentiel harmonique à deux dimensions ; on obtient une ellipse inscrite dans le rectangle ABCD.*

On voit que la projection de la particule sur Oz effectue un mouvement uniforme de vitesse p_0/μ. La projection sur le plan xOy décrit une ellipse inscrite dans le rectangle $ABCD$ de la Figure 1. Le sens dans lequel est parcourue cette ellipse dépend de la différence de phase $\varphi_y - \varphi_x$: lorsque $\varphi_y - \varphi_x = \pm\pi$, l'ellipse se confond avec le segment AC; lorsque $\varphi_y - \varphi_x$ est compris entre $-\pi$ et 0, l'ellipse est parcourue dans le sens des aiguilles d'une montre (mouvement "gauche"), les axes de l'ellipse étant parallèles à Ox et Oy pour $\varphi_y - \varphi_x = -\pi/2$; lorsque $\varphi_y - \varphi_x = 0$,

l'ellipse se confond avec le segment BD ; enfin lorsque $\varphi_y - \varphi_x$ est compris entre 0 et π l'ellipse est parcourue dans le sens direct (mouvement "droit"), les axes étant parallèles à Ox et Oy pour $\varphi_y - \varphi_x = \pm\pi/2$. Notons que l'ellipse se réduit à un cercle si $\varphi_y - \varphi_x = \pm\pi/2$ et $x_M = y_M$.

On peut déterminer aisément plusieurs constantes du mouvement relatives à la projection du mouvement sur le plan xOy :

• l'énergie totale $\mathcal{H}_{xy}$ qui, d'après (3), (5), (6), est égale à :

$$\mathcal{H}_{xy} = \frac{1}{2}\mu\omega^2(x_M^2 + y_M^2) \tag{7}$$

• les énergies :

$$\mathcal{H}_x = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x_M^2 \tag{8a}$$

$$\mathcal{H}_y = \frac{1}{2}\mu\omega^2 y_M^2 \tag{8b}$$

des projections du mouvement sur Ox et Oy ;

• la composante sur Oz du moment cinétique orbital $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ de la particule :

$$\mathcal{L}_z = xp_y - yp_x \tag{9}$$

qui, d'après (5) et (6), est égale à :

$$\mathcal{L}_z = \mu\omega \;\; x_M y_M \; \sin(\varphi_y - \varphi_x) \tag{10}$$

On voit que $\mathcal{L}_z$ est positif ou négatif suivant que le mouvement est droit ($0 < \varphi_y - \varphi_x < \pi$) ou gauche ($-\pi < \varphi_y - \varphi_x < 0$). Le moment cinétique $\mathcal{L}_z$ est nul pour les deux mouvements rectilignes ($\varphi_y - \varphi_x = \pm\pi$ et $\varphi_y - \varphi_x = 0$). Enfin, pour un mouvement d'énergie donnée, c'est-à-dire d'après (7) pour une valeur fixée de $x_M^2 + y_M^2$, $|\mathcal{L}_z|$ est maximal lorsque $\varphi_y - \varphi_x = \pm\pi/2$ et que le produit $x_M y_M$ est le plus grand possible, ce qui implique $x_M = y_M$. De tous les mouvements ayant une énergie donnée, c'est donc le mouvement circulaire droit (gauche) qui correspond à la valeur algébrique de $\mathcal{L}_z$ maximale (minimale).

1-b. Position du problème en mécanique quantique

Les règles de quantification du Chapitre III permettent d'obtenir H, H_{xy}, H_z à partir de $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}_{xy}$, $\mathcal{H}_z$. Les états stationnaires $|\varphi\rangle$ de la particule sont donnés par :

$$H|\varphi\rangle = (H_{xy} + H_z)|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \tag{11}$$

avec :

$$H_{xy} = \frac{P_x^2 + P_y^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(X^2 + Y^2) \tag{12a}$$

$$H_z = \frac{P_z^2}{2\mu} \tag{12b}$$

D'après les résultats du Complément F_I, on sait qu'on peut choisir une base d'états propres de H constituée par des vecteurs de la forme :

$$|\varphi\rangle = |\varphi_{xy}\rangle \otimes |\varphi_z\rangle \tag{13}$$

où $|\varphi_{xy}\rangle$ est vecteur propre de H_{xy} dans l'espace des états $\mathcal{E}_{xy}$ associé aux variables x et y :

$$H_{xy}|\varphi_{xy}\rangle = E_{xy}|\varphi_{xy}\rangle \tag{14}$$

et $|\varphi_z\rangle$ est vecteur propre de H_z dans l'espace $\mathcal{E}_z$ associé à la variable z :

$$H_z|\varphi_z\rangle = E_z|\varphi_z\rangle \tag{15}$$

L'énergie totale associée à l'état (13) est alors :

$$E = E_{xy} + E_z \tag{16}$$

Or l'équation (15), qui définit en fait les états stationnaires d'une particule libre dans un problème à une dimension, peut être immédiatement résolue ; elle donne :

$$\langle z|\varphi_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, \mathrm{e}^{ip_z z/\hbar} \tag{17}$$

(où p_z est une constante réelle quelconque), avec :

$$E_z = \frac{p_z^2}{2\mu} \tag{18}$$

Le problème se ramène donc à chercher les solutions de l'équation (14), c'est-à-dire les énergies et les états stationnaires d'un oscillateur harmonique à deux dimensions ; c'est ce problème que nous allons nous attacher à résoudre dans ce qui suit.

Nous allons voir que les valeurs propres E_{xy} de H_{xy} sont dégénérées : H_{xy} ne constitue pas à lui seul un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_{xy}$. Nous serons donc amenés à adjoindre à H_{xy} une ou plusieurs autres observables, de manière à construire un E.C.O.C. En fait, nous retrouverons en mécanique quantique les mêmes constantes du mouvement qu'en mécanique classique : H_x et H_y, énergies de la projection du mouvement sur Ox et Oy, et L_z, composante sur Oz du moment cinétique orbital $\mathbf{L}$. Comme L_z ne commute ni avec H_x ni avec H_y, nous verrons que l'on peut former un E.C.O.C. soit avec H_{xy}, H_x et H_y (§ 2), soit avec H_{xy} et L_z (§ 3).

Remarques:

(i) La relation (18) indique que les valeurs propres E_z de H_z sont toutes dégénérées deux fois dans l'espace $\mathcal{E}_z$. En outre, la dégénérescence dans $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{xy} \otimes \mathcal{E}_z$ des valeurs propres (16) de l'hamiltonien total H n'est pas due uniquement à celles de E_{xy} dans $\mathcal{E}_{xy}$ et de E_z dans $\mathcal{E}_z$: en effet, deux vecteurs propres de H de la forme (13) peuvent avoir la même énergie totale E sans que les valeurs correspondantes de E_{xy} (et celles de E_z) soient égales.

(ii) L'opérateur H commute avec la composante L_z de $\mathbf{L}$, mais pas avec L_x et L_y ; ceci résulte du fait que l'énergie potentielle écrite en (1) n'est invariante par rotation qu'autour de Oz. D'ailleurs, parmi les trois opérateurs L_x, L_y et L_z, seul L_z n'agit que dans $\mathcal{E}_{xy}$. Pour l'étude de l'oscillateur harmonique à deux dimensions, nous n'utiliserons donc que l'observable L_z.

Dans le Complément B_{VII}, nous étudierons l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions, dont l'énergie potentielle est invariante lors d'une rotation quelconque autour d'un axe passant par l'origine ; nous verrons que toutes les composantes de $\mathbf{L}$ commutent alors avec l'hamiltonien.

2. Classification des états stationnaires au moyen des nombres quantiques n_x et n_y

2-a. Energies ; états stationnaires

Pour obtenir les solutions de l'équation aux valeurs propres (14), on peut remarquer que H_{xy} s'écrit :

$$H_{xy} = H_x + H_y \tag{19}$$

où H_x et H_y sont tous deux des hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques à une dimension :

$$\begin{aligned} H_x &= \frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 X^2 \\ H_y &= \frac{P_y^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 Y^2 \end{aligned} \tag{20}$$

On connaît les états propres $|\varphi_{n_x}\rangle$ de H_x dans $\mathcal{E}_x$, ceux $|\varphi_{n_y}\rangle$ de H_y dans $\mathcal{E}_y$, d'énergies respectives $E_x = (n_x + 1/2)\hbar\omega$ et $E_y = (n_y + 1/2)\hbar\omega$ (où n_x et n_y sont des entiers positifs ou nuls). Les états propres de H_{xy} peuvent alors être pris sous la forme :

$$|\varphi_{n_x,n_y}\rangle = |\varphi_{n_x}\rangle \otimes |\varphi_{n_y}\rangle \tag{21}$$

l'énergie correspondante E_{xy} étant donnée par :

$$\begin{aligned} E_{xy} &= \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \\ &= (n_x + n_y + 1)\hbar\omega \end{aligned} \tag{22}$$

D'après les propriétés de l'oscillateur harmonique à une dimension, E_x est non dégénérée dans $\mathcal{E}_x$, et E_y dans $\mathcal{E}_y$; par conséquent, à un couple $\{n_x, n_y\}$ correspond un vecteur $|\varphi_{n_x,n_y}\rangle$ de $\mathcal{E}_{xy}$, unique à un facteur près : H_x et H_y forment un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_{xy}$.

Il est commode pour la suite d'utiliser les opérateurs a_x et a_y (opérateurs d'annihilation d'un quantum relatif à Ox et Oy respectivement), définis par :

$$\begin{aligned} a_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\beta X + i\frac{P_x}{\beta\hbar}\right) \\ a_y &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\beta Y + i\frac{P_y}{\beta\hbar}\right) \end{aligned} \tag{23}$$

avec :

$$\beta = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \tag{24}$$

Puisque a_x et a_y agissent dans des espaces différents $\mathcal{E}_x$ et $\mathcal{E}_y$, les seuls commutateurs non nuls entre les quatre opérateurs a_x, a_y, $a_x^\dagger$, $a_y^\dagger$, sont :

$$\left[a_x, a_x^\dagger\right] = \left[a_y, a_y^\dagger\right] = 1 \tag{25}$$

D'autre part, les opérateurs N_x (nombre de quanta relatifs à l'axe Ox) et N_y (nombre de quanta relatifs à l'axe Oy) sont donnés par :

$$\begin{aligned} N_x &= a_x^\dagger a_x \\ N_y &= a_y^\dagger a_y \end{aligned} \tag{26}$$

ce qui permet d'écrire H_{xy} sous la forme :

$$H_{xy} = H_x + H_y = (N_x + N_y + 1)\hbar\omega \tag{27}$$

On a évidemment :

$$\begin{aligned} N_x|\varphi_{n_x,n_y}\rangle &= n_x|\varphi_{n_x,n_y}\rangle \\ N_y|\varphi_{n_x,n_y}\rangle &= n_y|\varphi_{n_x,n_y}\rangle \end{aligned} \tag{28}$$

L'état fondamental $|\varphi_{0,\,0}\rangle$ est donné par :

$$|\varphi_{0,\,0}\rangle = |\varphi_{n_x=0}\rangle \otimes |\varphi_{n_y=0}\rangle \tag{29}$$

L'état $|\varphi_{n_x,n_y}\rangle$ défini par (21) peut être obtenu à partir de $|\varphi_{0,\,0}\rangle$ par applications successives des opérateurs $a_x^\dagger$ et $a_y^\dagger$:

$$|\varphi_{n_x,n_y}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_x!n_y!}}(a_x^\dagger)^{n_x}(a_y^\dagger)^{n_y}|\varphi_{0,\,0}\rangle \tag{30}$$

La fonction d'onde correspondante est le produit de $\varphi_{n_x}(x)$ par $\varphi_{n_y}(y)$ [*cf.* Complément B_V, formule (35)] :

$$\varphi_{n_x,n_y}(x,y) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi(2)^{n_x+n_y}(n_x)!(n_y)!}}\mathrm{e}^{-\beta^2(x^2+y^2)/2}H_{n_x}(\beta x)\,H_{n_y}(\beta y) \tag{31}$$

2-b. H_{xy} ne constitue pas un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_{xy}$

On voit sur (22) que les valeurs propres de H_{xy} sont de la forme :

$$E_{xy} = E_n = (n+1)\hbar\omega \tag{32}$$

où :

$$n = n_x + n_y \tag{33}$$

est un entier quelconque positif ou nul. A cette valeur de l'énergie correspondent les différents vecteurs propres orthogonaux :

$$|\varphi_{n_x=n,\,n_y=0}\rangle,\;\; |\varphi_{n_x=n-1,\,n_y=1}\rangle,\;\ldots,|\varphi_{n_x=0,\,n_y=n}\rangle \tag{34}$$

Ces vecteurs étant au nombre de $(n+1)$, la valeur propre E_n est $(n+1)$ fois dégénérée dans $\mathcal{E}_{xy}$. Donc, H_{xy} ne constitue donc pas à lui seul un E.C.O.C. Par contre, nous avons vu plus haut que $\{H_x,\, H_y\}$ est un E.C.O.C. ; il en est évidemment de même de $\{H_{xy},\, H_x\}$ et $\{H_{xy},\, H_y\}$.

3. Classification des états stationnaires en fonction de leur moment cinétique

3-a. Intérêt et propriétés de l'opérateur L_z

Dans le paragraphe précédent, les états stationnaires ont été classés au moyen des nombres quantiques n_x et n_y. Or les axes Ox et Oy ne jouent aucun rôle privilégié dans le problème puisque, l'énergie potentielle étant invariante par rotation autour de Oz, on aurait aussi bien pu choisir un autre système d'axes orthogonaux Ox' et Oy' dans le plan xOy ; les états stationnaires que nous aurions obtenus alors auraient été différents des précédents.

Aussi allons-nous maintenant, pour mieux utiliser la symétrie du problème, nous intéresser à la composante L_z du moment cinétique, définie par :

$$L_z = XP_y - YP_x \tag{35}$$

En exprimant X et P_x en fonction de a_x et $a_x^\dagger$, Y et P_y en fonction de a_y et $a_y^\dagger$, on obtient aisément :

$$L_z = i\hbar \left(a_x a_y^\dagger - a_x^\dagger a_y\right) \tag{36}$$

Or l'expression de H_{xy} en fonction des mêmes opérateurs est :

$$H_{xy} = \left(a_x^\dagger a_x + a_y^\dagger a_y + 1\right) \hbar\omega \tag{37}$$

Comme :

$$\begin{aligned} \left[a_x a_y^\dagger,\, a_x^\dagger a_x + a_y^\dagger a_y\right] &= a_x a_y^\dagger - a_x a_y^\dagger = 0 \\ \left[a_x^\dagger a_y,\, a_x^\dagger a_x + a_y^\dagger a_y\right] &= -a_x^\dagger a_y + a_x^\dagger a_y = 0 \end{aligned} \tag{38}$$

on trouve bien que :

$$[H_{xy},\, L_z] = 0 \tag{39}$$

Nous allons donc chercher une base de vecteurs propres communs à H_{xy} et L_z.

3-b. Quanta circulaires droits et gauches

Introduisons les opérateurs a_d et a_g définis par :

$$\begin{aligned} a_d &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x - i a_y) \\ a_g &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x + i a_y) \end{aligned} \tag{40}$$

On voit d'après cette définition que l'action de a_d (ou a_g) sur $|\varphi_{n_x,\, n_y}\rangle$ donne un état qui est une combinaison linéaire de $|\varphi_{n_x-1,\, n_y}\rangle$ et $|\varphi_{n_x,\, n_y-1}\rangle$, c'est-à-dire un état stationnaire ayant un quantum d'énergie $\hbar\omega$ de moins. De même, l'action de $a_d^\dagger$ (ou de $a_g^\dagger$) sur $|\varphi_{n_x,\, n_y}\rangle$ donne un autre état stationnaire ayant un quantum d'énergie de plus. En fait, nous allons voir que a_d (ou a_g) est très analogue à a_x (ou a_y), et que a_d et a_g peuvent être interprétés comme les opérateurs d'annihilation d'un "quantum circulaire" droit et gauche respectivement.

Tout d'abord, on vérifie facilement à partir de (40) et (25) que les seuls commutateurs non nuls entre les quatre opérateurs a_d, a_g, $a_d^\dagger$ et $a_g^\dagger$ sont :

$$[a_d,\, a_d^\dagger] = [a_g,\, a_g^\dagger] = 1 \tag{41}$$

relations qui sont bien analogues à (25). De plus H_{xy} peut être écrit, en fonction de ces opérateurs, de manière semblable à (37) ; en effet, comme :

$$\begin{aligned} a_d^\dagger a_d &= \frac{1}{2}\left(a_x^\dagger a_x + a_y^\dagger a_y - i a_x^\dagger a_y + i a_x a_y^\dagger\right) \\ a_g^\dagger a_g &= \frac{1}{2}\left(a_x^\dagger a_x + a_y^\dagger a_y + i a_x^\dagger a_y - i a_x a_y^\dagger\right) \end{aligned} \tag{42}$$

on a :

$$H_{xy} = \left(a_d^\dagger a_d + a_g^\dagger a_g + 1\right)\hbar\omega \tag{43}$$

De plus, compte tenu de (36), on voit que :

$$L_z = \hbar\left(a_d^\dagger a_d - a_g^\dagger a_g\right) \tag{44}$$

Si l'on introduit les opérateurs N_d et N_g (nombres de “quanta circulaires” droits et gauches) :

$$\begin{aligned} N_d &= a_d^\dagger a_d \\ N_g &= a_g^\dagger a_g \end{aligned} \tag{45}$$

les formules (43) et (44) deviennent :

$$\begin{aligned} H_{xy} &= (N_d + N_g + 1)\hbar\omega \\ L_z &= \hbar(N_d - N_g) \end{aligned} \tag{46}$$

Tout en conservant pour H une expression aussi simple que (27), nous avons donc simplifié celle de L_z.

3-c. Etats stationnaires de moment cinétique bien défini

Nous pouvons alors reprendre avec les opérateurs a_d et a_g les mêmes raisonnements qu'avec a_x et a_y. Il s'ensuit que les spectres de N_d et N_g sont constitués par tous les entiers positifs ou nuls ; de plus, la donnée d'un couple $\{n_d,\, n_g\}$ de tels entiers détermine de façon unique (à un facteur près) le vecteur propre commun à N_d et N_g associé à ces valeurs propres, qui est :

$$|\chi_{n_d,\, n_g}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(n_d)!(n_g)!}}(a_d^\dagger)^{n_d}(a_g^\dagger)^{n_g}|\varphi_{0,\,0}\rangle \tag{47}$$

Les opérateurs N_d et N_g forment donc un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_{xy}$. On voit alors, en utilisant (46), que $|\chi_{n_d,\, n_g}\rangle$ est egalement vecteur propre de H_{xy} et de L_z, avec les valeurs propres $(n+1)\hbar\omega$ et $m\hbar$, où n et m sont donnés par :

$$\begin{aligned} n &= n_d + n_g \\ m &= n_d - n_g \end{aligned} \tag{48}$$

Les égalités (48) permettent de comprendre l'origine de la dénomination "quanta circulaires" droits ou gauches. En effet, l'action de l'opérateur $a_d^\dagger$ sur $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$ donne un état ayant un quantum de plus auquel, comme m a augmenté d'une unité, il faut attribuer un moment cinétique $+\hbar$ (correspondant à une rotation autour de Oz dans le sens direct) ; de même, $a_g^\dagger$ donne un état ayant un quantum de plus, de moment cinétique $-\hbar$ (rotation dans le sens rétrograde).

Comme n_d et n_g sont des entiers positifs (ou nuls) quelconques, nous retrouvons bien les résultats du paragraphe précédent : les valeurs propres de H_{xy} sont de la forme $(n+1)\hbar\omega$, où n est entier positif ou nul ; leur degré de dégénérescence est $(n+1)$ puisque, n étant fixé, on peut avoir :

$$\begin{array}{ll} n_d = n & ;\ n_g = 0 \\ n_d = n-1 & ;\ n_g = 1 \\ \ \ \vdots & \\ n_d = 0 & ;\ n_g = n \end{array} \tag{49}$$

D'autre part, nous voyons que les valeurs propres de L_z sont de la forme $m\hbar$, m étant un entier positif, négatif ou nul, ce qui est bien le résultat qui a été établi de manière générale dans le Chapitre VI. De plus, le tableau (49) permet de savoir quelles valeurs de m sont associées à une valeur donnée de n. Par exemple, pour le niveau fondamental, on a $n_d - n_g = 0$, et donc nécessairement $m = 0$; pour le premier niveau excité, on peut avoir $n_d = 1$ et $n_g = 0$, ou $n_d = 0$ et $n_g = 1$, ce qui donne soit $m = +1$ soit $m = -1$. De manière générale, les formules (48) et (49) montrent que, pour un niveau d'énergie donnée $(n+1)\hbar\omega$, les valeurs possibles de m sont :

$$m = n,\ n-2,\ n-4,\ ...,\ -n+2,\ -n \tag{50}$$

Il s'ensuit qu'à un couple de valeurs de n et m correspond un vecteur unique (à un facteur près) :

$$|\chi_{n_d=\frac{n+m}{2},\, n_g=\frac{n-m}{2}}\rangle$$

H et L_z forment donc un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_{xy}$.

Remarque:

Pour une valeur donnée de l'énergie totale (repérée par n), les états $|\chi_{n_d=n,\,n_g=0}\rangle$ et $|\chi_{n_d=0,\,n_g=n}\rangle$ correspondent à la valeur maximale ($n\hbar$) et minimale ($-n\hbar$) de L_z. Ces états rappellent donc les mouvements classiques circulaires droit et gauche associés à une valeur donnée de l'énergie totale, pour lesquels $\mathcal{L}_z$ atteint ses valeurs maximale et minimale (voir § 1-a).

3-d. Fonctions d'onde associées aux états propres communs à H_{xy} et L_z

Pour conserver la symétrie du problème par rotation autour de Oz, utilisons les coordonnées polaires en posant :

$$\begin{array}{ll} x = \rho\cos\varphi & \rho \geq 0 \\ y = \rho\sin\varphi & 0 \leq \varphi < 2\pi \end{array} \tag{51}$$

Quelle est alors l'action des opérateurs a_d et a_g sur une fonction de ρ et de φ ? Commençons par déterminer leur action sur une fonction de x et de y ; connaissant celle de X et de P_x et donc celle de a_x (et, par un raisonnement analogue, celle de a_y), on peut utiliser (40), ce qui donne :

$$a_d \Longrightarrow \frac{1}{2}\left[\beta(x-iy)+\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)\right] \tag{52}$$

D'après les formules de dérivation des fonctions de plusieurs variables, on obtient alors :

$$a_d \Longrightarrow \frac{\mathrm{e}^{-i\varphi}}{2}\left[\beta\rho+\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{i}{\beta\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] \tag{53}$$

On trouverait de même :

$$a_d^\dagger \Longrightarrow \frac{\mathrm{e}^{i\varphi}}{2}\left[\beta\rho-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{i}{\beta\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] \tag{54}$$

et :

$$\begin{aligned} a_g &\Longrightarrow \frac{\mathrm{e}^{i\varphi}}{2}\left[\beta\rho+\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{i}{\beta\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] \\ a_g^\dagger &\Longrightarrow \frac{\mathrm{e}^{-i\varphi}}{2}\left[\beta\rho-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{i}{\beta\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] \end{aligned} \tag{55}$$

Pour calculer les fonctions d'onde $\chi_{n_d,\,n_g}(\rho,\,\varphi)$, il suffit d'appliquer les opérateurs différentiels qui représentent $a_d^\dagger$ et $a_g^\dagger$ à la fonction $\chi_{0,0}(\rho,\,\varphi)$, qui s'écrit d'après (31) :

$$\chi_{0,0}(\rho,\,\varphi)=\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2} \tag{56}$$

Or on peut voir sans difficultés sur (54) et (55) que l'action de $a_d^\dagger$ (ou de $a_g^\dagger$) sur une fonction de la forme $\mathrm{e}^{im\varphi}F(\rho)$ est donnée par :

$$\begin{aligned} a_d^\dagger\left[\mathrm{e}^{im\varphi}F(\rho)\right] &= \frac{\mathrm{e}^{i(m+1)\varphi}}{2}\left[\left(\beta\rho+\frac{m}{\beta\rho}\right)F(\rho)-\frac{1}{\beta}\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\rho}\right] \\ a_g^\dagger\left[\mathrm{e}^{im\varphi}F(\rho)\right] &= \frac{\mathrm{e}^{i(m-1)\varphi}}{2}\left[\left(\beta\rho-\frac{m}{\beta\rho}\right)F(\rho)-\frac{1}{\beta}\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\rho}\right] \end{aligned} \tag{57}$$

Par application répétée de ces égalités à (56), on voit que la dépendance en φ de $\chi_{n_d,\,n_g}(\rho,\,\varphi)$ est simplement donnée par $\mathrm{e}^{i(n_d-n_g)\varphi}$; nous retrouvons ainsi un résultat général, établi au Chapitre VI : la dépendance en φ d'une fonction propre de L_z de valeur propre $m\hbar$ est $\mathrm{e}^{im\varphi}$.

Supposons que, dans (57), on prenne $F(\rho)=\rho^m\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2}$; il vient :

$$a_d^\dagger\left[\mathrm{e}^{im\varphi}\rho^m\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2}\right]=\beta\,\mathrm{e}^{i(m+1)\varphi}\rho^{m+1}\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2} \tag{58}$$

En appliquant n_d fois l'opérateur $a_d^\dagger$ à la fonction $\chi_{0,0}(\rho)$, on obtient donc :

$$\chi_{n_d,0}(\rho,\,\varphi)=\frac{\beta}{\sqrt{\pi(n_d)!}}\,\mathrm{e}^{in_d\,\varphi}(\beta\rho)^{n_d}\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2} \tag{59}$$

Un calcul analogue donnerait :

$$\chi_{0,\,n_g}(\rho,\,\varphi)=\frac{\beta}{\sqrt{\pi(n_g)!}}\,\mathrm{e}^{-in_g\,\varphi}(\beta\rho)^{n_g}\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2} \tag{60}$$

Comme on peut aisément le vérifier, ces fonctions d'onde sont normées, du fait même de leur construction. Pour un niveau d'énergie donnée $(n+1)\hbar\omega$, les fonctions d'onde (59) et (60) correspondent aux valeurs extrêmales $+n$ et $-n$ du nombre quantique m. Leur dépendance en ρ est particulièrement simple : elles présentent (en module) un maximum pour $\rho = \sqrt{\pi}/\beta$; donc (comme pour l'oscillateur harmonique à une dimension), l'extension spatiale de ces fonctions d'onde croît avec l'énergie $(n+1)\hbar\omega$ à laquelle elles sont associées.

L'application des opérateurs $a_d^\dagger$ (ou $a_g^\dagger$) à (59) et (60) permettrait de la même façon de construire les fonctions $\chi_{n_d,\,n_g}(\rho,\,\varphi)$ pour n_d et n_g quelconques ; les résultats obtenus pour les premiers niveaux excités sont donnés dans le Tableau I.

$$n=0 \qquad m=0 \qquad \chi_{0,0}(\rho) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2}$$

$$n=1 \quad \begin{cases} m=1 & \chi_{1,0}(\rho,\,\varphi) = \dfrac{\beta}{\sqrt{\pi}}\,\beta\rho\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2}\,\mathrm{e}^{i\varphi} \\ m=-1 & \chi_{0,1}(\rho,\,\varphi) = \dfrac{\beta}{\sqrt{\pi}}\,\beta\rho\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2}\,\mathrm{e}^{-i\varphi} \end{cases}$$

$$n=2 \quad \begin{cases} m=2 & \chi_{2,0}(\rho,\,\varphi) = \dfrac{\beta}{\sqrt{2\pi}}\,(\beta\rho)^2\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2}\,\mathrm{e}^{2i\varphi} \\ m=0 & \chi_{1,1}(\rho,\,\varphi) = \dfrac{\beta}{\sqrt{\pi}}\left[(\beta\rho)^2-1\right]\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2} \\ m=-2 & \chi_{0,2}(\rho,\,\varphi) = \dfrac{\beta}{\sqrt{2\pi}}\,(\beta\rho)^2\,\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2}\,\mathrm{e}^{-2i\varphi} \end{cases}$$

Tableau I : *Fonctions propres communes à l'hamiltonien H_{xy} et à l'observable L_z pour les premiers niveaux de l'oscillateur harmonique à deux dimensions.*

Remarque:

Les fonctions $\chi_{n_d,\,0}(\rho,\,\varphi)$ données en (59) sont proportionnelles à $\mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2}(\beta\rho\,\mathrm{e}^{i\varphi})^{n_d}$. De façon plus générale, toutes leurs combinaisons linéaires sont de la forme :

$$F(\rho,\,\varphi) = \mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2}\,f(\beta\rho\,\mathrm{e}^{i\varphi}) \tag{61}$$

(où f est une fonction quelconque d'une variable), et sont fonctions propres de N_g avec la valeur propre zéro ; on vérifie d'ailleurs facilement à partir de (55) que :

$$a_g\,F(\rho,\,\varphi) = 0 \tag{62}$$

De même, le sous-espace des fonctions propres de N_d de valeur propre zéro comprend les fonctions de la forme :

$$G(\rho,\,\varphi) = \mathrm{e}^{-\beta^2\rho^2/2}g(\beta\rho\,\mathrm{e}^{-i\varphi}) \tag{63}$$

4. Etats quasi classiques

Les propriétés de l'oscillateur harmonique à une dimension permettent de savoir aisément quelle est l'évolution dans le temps du vecteur d'état et des valeurs

moyennes des diverses observables de l'oscillateur à deux dimensions. Par exemple, il n'est pas difficile de montrer que les valeurs moyennes $\langle X\rangle(t)$ et $\langle Y\rangle(t)$, ainsi que $\langle P_x\rangle(t)$ et $\langle P_y\rangle(t)$, font intervenir la seule fréquence de Bohr ω ; de plus, on peut vérifier que ces valeurs moyennes obéissent exactement aux lois d'évolution classiques. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux propriétés et à l'évolution des états quasi classiques de l'oscillateur harmonique à deux dimensions.

4-a. Définition des états $|\alpha_x, \alpha_y\rangle$ et $|\alpha_d, \alpha_g\rangle$

Pour construire un état quasi classique de l'oscillateur harmonique à deux dimensions, on peut s'appuyer sur l'étude qui a été faite plus haut dans le cas d'un oscillateur à une dimension (*cf.* Complément G_V). Rappelons que, dans un état quasi classique associé à un mouvement classique donné, les valeurs moyennes $\langle X\rangle(t)$ et $\langle P\rangle(t)$ coïncident à chaque instant avec $x(t)$ et $p(t)$; de même, la valeur moyenne de l'hamiltonien H est égale (au demi-quantum $\hbar\omega/2$ près) à l'énergie classique. Nous avons montré dans le Complément G_V que, à chaque instant, les états quasi classiques sont états propres de l'opérateur d'annihilation a, et s'écrivent :

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n(\alpha)|\varphi_n\rangle \tag{64}$$

où α est la valeur propre de a, et :

$$c_n(\alpha) = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\,\mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2} \tag{65}$$

Dans le cas qui nous occupe ici, on peut utiliser les règles du produit tensoriel pour obtenir les états quasi classiques sous la forme :

$$|\alpha_x, \alpha_y\rangle = |\alpha_x\rangle \otimes |\alpha_y\rangle = \sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty} c_{n_x}(\alpha_x)\,c_{n_y}(\alpha_y)|\varphi_{n_x,\,n_y}\rangle \tag{66}$$

avec :

$$\begin{aligned} a_x|\alpha_x,\,\alpha_y\rangle &= \alpha_x|\alpha_x,\,\alpha_y\rangle \\ a_y|\alpha_x,\,\alpha_y\rangle &= \alpha_y|\alpha_x,\,\alpha_y\rangle \end{aligned} \tag{67}$$

On est alors sûr que $\langle X\rangle$, $\langle P_x\rangle$, $\langle H_x\rangle$, $\langle Y\rangle$, $\langle P_y\rangle$, $\langle H_y\rangle$ coïncident avec les grandeurs classiques correspondantes. Or, en revenant à la définition (40) et en utilisant (67), on voit que :

$$\begin{aligned} a_d|\alpha_x,\,\alpha_y\rangle &= \alpha_d|\alpha_x,\,\alpha_y\rangle \\ a_g|\alpha_x,\,\alpha_y\rangle &= \alpha_g|\alpha_x,\,\alpha_y\rangle \end{aligned} \tag{68}$$

avec :

$$\begin{aligned} \alpha_d &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_x - i\alpha_y) \\ a_g &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_x + i\alpha_y) \end{aligned} \tag{69}$$

Donc l'état $|\alpha_x,\, \alpha_y\rangle$ est également vecteur propre de a_d et a_g avec les valeurs propres données en (69). Nous noterons $|\alpha_d,\, \alpha_g\rangle$ le vecteur propre commun à a_d et a_g associé aux valeurs propres α_d et α_g ; on peut montrer aisément que le développement de $|\alpha_d,\, \alpha_g\rangle$ sur la base $\{|\chi_{n_d,\, n_g}\rangle\}$ a la même forme que celui de $|\alpha_x,\, \alpha_y\rangle$ sur la base $\{|\varphi_{n_x,\, n_y}\rangle\}$:

$$|\alpha_d, \alpha_g\rangle = \sum_{n_d=0}^{\infty} \sum_{n_g=0}^{\infty} c_{n_d}(\alpha_d)\, c_{n_g}(\alpha_g) |\chi_{n_d,\, n_g}\rangle \tag{70}$$

où les coefficients c_n sont donnés par (65). Il découle de (68) et (69) que :

$$|\alpha_x, \alpha_y\rangle = \left|\alpha_d = \frac{\alpha_x - i\alpha_y}{\sqrt{2}},\ \alpha_g = \frac{\alpha_x + i\alpha_y}{\sqrt{2}}\right\rangle \tag{71}$$

D'après les propriétés des états $|\alpha\rangle$ (*cf.* Complément G_V, § 3-a), on peut voir que si :

$$|\psi(0)\rangle = |\alpha_x,\, \alpha_y\rangle = |\alpha_d,\, \alpha_g\rangle \tag{72}$$

le vecteur d'état à l'instant t sera :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \mathrm{e}^{-i\omega t} |\mathrm{e}^{-i\omega t}\alpha_x,\, \mathrm{e}^{-i\omega t}\alpha_y\rangle \\ &= \mathrm{e}^{-i\omega t} |\mathrm{e}^{-i\omega t}\alpha_d,\, \mathrm{e}^{-i\omega t}\alpha_g\rangle \end{aligned} \tag{73}$$

4-b. Valeurs moyennes et écarts quadratiques moyens des diverses observables

Posons :

$$\begin{aligned} \alpha_x &= |\alpha_x|\, \mathrm{e}^{i\varphi_x} \\ \alpha_y &= |\alpha_y|\, \mathrm{e}^{i\varphi_y} \end{aligned} \tag{74}$$

En utilisant les formules (93) du Complément G_V, on obtient :

$$\begin{cases} \langle X\rangle(t) = \dfrac{\sqrt{2}}{\beta}|\alpha_x| \cos(\omega t - \varphi_x) \\ \langle Y\rangle(t) = \dfrac{\sqrt{2}}{\beta}|\alpha_y| \cos(\omega t - \varphi_y) \end{cases} \tag{75}$$

$$\begin{cases} \langle P_x\rangle(t) = -\mu\omega\dfrac{\sqrt{2}}{\beta}|\alpha_x| \sin(\omega t - \varphi_x) \\ \langle P_y\rangle(t) = -\mu\omega\dfrac{\sqrt{2}}{\beta}|\alpha_y| \sin(\omega t - \varphi_y) \end{cases} \tag{76}$$

En comparant (75) et (76) à (5) et (6), on voit que :

$$\begin{aligned} \alpha_x &= \frac{\beta x_M}{\sqrt{2}}\mathrm{e}^{i\varphi_x} \\ \alpha_y &= \frac{\beta y_M}{\sqrt{2}}\mathrm{e}^{i\varphi_y} \end{aligned} \tag{77}$$

où x_M, φ_x, y_M, φ_y sont les paramètres définissant le mouvement classique que l'état $|\alpha_x,\, \alpha_y\rangle$ reproduit au mieux.

D'autre part :

$$\begin{aligned} \langle N_x \rangle &= |\alpha_x|^2 \\ \langle N_y \rangle &= |\alpha_y|^2 \end{aligned} \tag{78}$$

et :

$$\begin{aligned} \langle N_d \rangle &= |\alpha_d|^2 = \frac{1}{2}\left[|\alpha_x|^2 + |\alpha_y|^2 + i\left(\alpha_x\alpha_y^* - \alpha_x^*\alpha_y\right)\right] \\ \langle N_g \rangle &= |\alpha_g|^2 = \frac{1}{2}\left[|\alpha_x|^2 + |\alpha_y|^2 - i\left(\alpha_x\alpha_y^* - \alpha_x^*\alpha_y\right)\right] \end{aligned} \tag{79}$$

c'est-à-dire, d'après (46) :

$$\langle H_{xy} \rangle = \hbar\omega\left(|\alpha_x|^2 + |\alpha_y|^2 + 1\right) = \hbar\omega\left(|\alpha_d|^2 + |\alpha_g|^2 + 1\right) \tag{80}$$

et :

$$\langle L_z \rangle = 2\hbar|\alpha_x||\alpha_y|\sin(\varphi_y - \varphi_x) = \hbar\left(|\alpha_d|^2 - |\alpha_g|^2\right) \tag{81}$$

D'après (77), $\langle L_z \rangle$ coïncide elle aussi avec la valeur classique de $\mathcal{L}_z$ [formule (10)].

Etudions maintenant les écarts quadratiques moyens, dans un état $|\alpha_x, \alpha_y\rangle$, de la position et de l'impulsion, puis de l'énergie et du moment cinétique. En appliquant directement les résultats du Complément G_V, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta X = \Delta Y &= \frac{1}{\beta\sqrt{2}} \\ \Delta P_x = \Delta P_y &= \frac{\mu\omega}{\beta\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{82}$$

Les écarts quadratiques sur la position et l'impulsion sont indépendants de α_x et α_y ; si $|\alpha_x|$ et $|\alpha_y|$ sont grands devant 1, la position et l'impulsion de l'oscillateur ont une dispersion très faible autour de $\langle X \rangle$, $\langle Y \rangle$ et $\langle P_x \rangle$, $\langle P_y \rangle$.

Calculons enfin les écarts quadratiques ΔH_{xy} sur l'énergie et ΔL_z sur le moment cinétique. Comme dans le Complément G_V :

$$\begin{aligned} \Delta N_x &= |\alpha_x| \\ \Delta N_y &= |\alpha_y| \\ \Delta N_d &= |\alpha_d| \\ \Delta N_g &= |\alpha_g| \end{aligned} \tag{83}$$

Mais l'hamiltonien H_{xy} fait intervenir $N = N_x + N_y$ et L_z est proportionnel à $N_d - N_g$. Il nous faut donc par exemple calculer :

$$\begin{aligned} (\Delta N)^2 &= \langle (N_x + N_y)^2 \rangle - \langle (N_x + N_y) \rangle^2 \\ &= (\Delta N_x)^2 + (\Delta N_y)^2 + 2[\langle N_x N_y \rangle - \langle N_x \rangle\langle N_y \rangle] \end{aligned} \tag{84}$$

D'après (66), l'état du système est un produit tensoriel, ce qui entraîne que les observables N_x et N_y ne sont pas corrélées :

$$\langle N_x N_y \rangle = \langle N_x \rangle\langle N_y \rangle \tag{85}$$

Il s'ensuit que :

$$(\Delta N)^2 = (\Delta N_x)^2 + (\Delta N_y)^2 \tag{86}$$

c'est-à-dire :

$$\Delta H_{xy} = \hbar\omega\sqrt{|\alpha_x|^2 + |\alpha_y|^2} = \hbar\omega\sqrt{|\alpha_d|^2 + |\alpha_g|^2} \tag{87}$$

On trouverait de même :

$$\Delta L_z = \hbar\sqrt{|\alpha_d|^2 + |\alpha_g|^2} = \hbar\sqrt{|\alpha_x|^2 + |\alpha_y|^2} \tag{88}$$

Complément E_{VI}

Particule chargée dans un champ magnétique. Niveaux de Landau

Les propriétés d'une particule soumise à l'action d'un potentiel scalaire $V(\mathbf{r})$ (qui traduit par exemple, pour une particule chargée, l'effet d'un champ électrique) ont été étudiées, dans certains cas particuliers, dès le Chapitre I ; le Chapitre V (oscillateur harmonique) et le Chapitre VII (particule soumise à l'action d'un potentiel central) traitent d'autres exemples de potentiels scalaires. Nous allons nous intéresser ici à un problème complémentaire, celui des propriétés d'une particule soumise à l'action d'un potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, c'est-à-dire d'une particule chargée plongée dans un champ magnétique. Nous trouverons ainsi un certain nombre d'effets purement quantiques, tels que l'existence, lorsque le champ magnétique est uniforme, de niveaux d'énergie équidistants (niveaux de Landau) [1]. Avant d'étudier le problème d'un point de vue quantique, rappelons rapidement quelques résultats classiques.

1. Rappels classiques

1-a. Mouvement de la particule

Lorsqu'une particule de position $\mathbf{r}$ et de charge q est soumise à l'action d'un champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, la force $\mathbf{f}$ qui s'exerce sur elle est donnée par la loi de Laplace :

$$\mathbf{f} = q\,\mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) \tag{1}$$

1. Cette équidistance apparaîtra d'ailleurs comme une conséquence des propriétés de l'oscillateur harmonique, et l'étude correspondante aurait pu être effectuée à la suite du Chapitre V. Cependant, nous verrons également que les propriétés du moment cinétique sont utiles pour étudier et classer les états stationnaires de la particule, et c'est pourquoi ce complément suit le Chapitre VI.

où :

$$\mathbf{v} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

est la vitesse de la particule. Son mouvement obéit à la loi fondamentale de la dynamique :

$$\mu \frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{f} \tag{3}$$

(μ étant la masse de la particule).

Dans la suite de ce complément, nous considérerons souvent le cas où le champ magnétique est uniforme ; nous prendrons alors sa direction comme axe Oz. En résolvant l'équation du mouvement (3), on peut vérifier que dans ce cas les trois coordonnées $x(t)$, $y(t)$ et $z(t)$ de la particule sont données par :

$$\begin{aligned} x(t) &= x_0 + \sigma \cos(\omega_c t - \varphi_0) \\ y(t) &= y_0 + \sigma \sin(\omega_c t - \varphi_0) \\ z(t) &= v_{0z} t + z_0 \end{aligned} \tag{4}$$

où x_0, y_0, z_0, σ, φ_0 et v_{0z} sont six paramètres constants dépendant des conditions initiales ; la "pulsation cyclotron" ω_c est donnée par :

$$\omega_c = -q \frac{B}{\mu} \tag{5}$$

Les équations (4) montrent que la projection sur le plan xOy de la position M de la particule effectue un mouvement circulaire uniforme, de vitesse angulaire ω_c et de phase initiale φ_0, sur un cercle de rayon σ dont le centre est le point C_0, de coordonnées x_0 et y_0. Quant à la projection de M sur Oz, son mouvement est simplement rectiligne et uniforme. Il s'ensuit que la particule décrit dans l'espace un mouvement uniforme sur une hélice circulaire (*cf.* Fig. 1), dont l'axe est la parallèle à Oz menée par C_0.

Lorsqu'on ne s'intéresse qu'au mouvement du point Q, projection de M sur le plan xOy, on étudie l'évolution du vecteur :

$$\boldsymbol{\rho} = x\,\mathbf{e}_x + y\,\mathbf{e}_y \tag{6}$$

(où $\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_y$ sont les vecteurs unitaires des axes Ox et Oy) ; la vitesse de Q est :

$$\mathbf{v}_\perp = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\rho}}{\mathrm{d}t} \tag{7}$$

Il est donc commode d'introduire les composantes x' et y' du vecteur $\mathbf{C}_0\mathbf{Q}$:

$$\begin{aligned} x' &= x - x_0 \\ y' &= y - y_0 \end{aligned} \tag{8}$$

Comme Q effectue autour de C_0 un mouvement circulaire uniforme, on a :

$$\mathbf{v}_\perp = \omega_c\,\mathbf{e}_z \times \mathbf{C}_0\mathbf{Q} \tag{9}$$

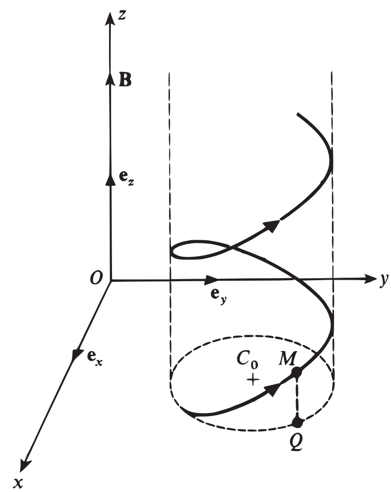


FIGURE *1 – Trajectoire classique d'une particule chargée dans un champ magnétique uniforme parallèle à Oz : la particule se déplace à une vitesse constante sur une hélice circulaire dont l'axe, parallèle à Oz, passe par le point C_0. La figure est faite pour $q < 0$ (cas de l'électron), c'est-à-dire $\omega_c > 0$.*

(où $\mathbf{e}_z$ est le vecteur unitaire de Oz), ce qui entraîne que les coordonnées x_0 et y_0 de C_0 sont liées aux coordonnées de Q et aux composantes de $\mathbf{v}_\perp$ par :

$$x_0 = x - \frac{1}{\omega_c} v_y$$
$$y_0 = y + \frac{1}{\omega_c} v_x \tag{10}$$

1-b. Potentiel vecteur. Lagrangien et hamiltonien

Pour décrire le champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, on peut utiliser un potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ qui, par définition, est relié à $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ par :

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \tag{11}$$

Par exemple, si le champ $\mathbf{B}$ est uniforme, on peut prendre :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B} \tag{12}$$

On sait d'ailleurs que, lorsque $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ est donné, la condition (11) ne détermine pas $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ de façon unique [2] : on peut ajouter à $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ le gradient d'une fonction quelconque de $\mathbf{r}$ sans changer $\mathbf{B}(\mathbf{r})$.

2. Par exemple, pour un champ uniforme parallèle à Oz, on pourrait également, à la place du vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ donné par (12), choisir le vecteur de composantes $A_x = 0$, $A_y = xB$, $A_z = 0$.

On peut montrer (*cf.* Appendice III, § 4-b) que la fonction de Lagrange $\mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ de la particule est donnée par :

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{2}\mu \mathbf{v}^2 + q\,\mathbf{v}.\mathbf{A}(\mathbf{r}) \tag{13}$$

Il s'ensuit que l'impulsion $\mathbf{p}$, moment conjugué de la position $\mathbf{r}$, est reliée à $\mathbf{v}$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ par :

$$\mathbf{p} = \nabla_{\mathbf{v}}\mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \mu\,\mathbf{v} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}) \tag{14}$$

La fonction de Hamilton $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ est alors :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2\mu}[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2 \tag{15}$$

Il sera commode pour la suite de poser :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathcal{H}_{\perp}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \mathcal{H}_{/\!/}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \tag{16}$$

avec :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\perp}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{1}{2\mu}\left\{[p_x - qA_x(\mathbf{r})]^2 + [p_y - qA_y(\mathbf{r})]^2\right\} \\ \mathcal{H}_{/\!/}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{1}{2\mu}\,[p_z - qA_z(\mathbf{r})]^2 \end{aligned} \tag{17}$$

Remarque:

La relation (14) montre que, contrairement à ce qui se produit pour une particule plongée dans un potentiel scalaire $V(\mathbf{r})$, l'impulsion $\mathbf{p}$ n'est pas égale ici à la quantité de mouvement $\mu\,\mathbf{v}$. D'ailleurs, en comparant (14) et (15), on voit que $\mathcal{H}$ est égal à l'énergie cinétique $\mu\,\mathbf{v}^2/2$ de la particule ; ceci résulte du fait que la force de Laplace écrite en (1) est constamment perpendiculaire à $\mathbf{v}$, et ne fournit donc aucun travail au cours du mouvement. De même, il faut prendre garde au fait que le moment cinétique :

$$\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{18}$$

diffère du moment de la quantité de mouvement :

$$\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{r} \times \mu\mathbf{v} \tag{19}$$

1-c. Constantes du mouvement dans un champ uniforme

Considérons le cas particulier où le champ $\mathbf{B}$ est uniforme. Les caractéristiques du mouvement de la particule (§ 1-a) impliquent que $\mathcal{H}_{/\!/}$ et $\mathcal{H}_{\perp}$, définis en (17), sont des constantes du mouvement [3].

3. Ceci découle du fait que, d'après (14) et (17), $\mathcal{H}_{\perp}$ et $\mathcal{H}_{/\!/}$ sont respectivement égaux aux énergies cinétiques $\mu\mathbf{v}_{\perp}^2/2$ et $\mu\mathbf{v}_z^2/2$ associées aux mouvements perpendiculaire et parallèle à Oz.

Si l'on reporte (14) dans (10), on obtient :

$$x_0 = x - \frac{1}{\mu\omega_c}[p_y - qA_y(\mathbf{r})]$$
$$x_0 = y + \frac{1}{\mu\omega_c}[p_x - qA_x(\mathbf{r})] \tag{20}$$

Il s'ensuit que le rayon σ du cylindre sur lequel s'enroule la trajectoire vérifie :

$$\sigma^2 = (x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 = \left(\frac{1}{\mu\omega_c}\right)^2 \left\{[p_y - qA_y(\mathbf{r})]^2 + [p_x - qA_x(\mathbf{r})]^2\right\}$$
$$= \frac{2}{\mu\omega_c^2}\mathcal{H}_\perp \tag{21}$$

σ^2 est donc proportionnel à l'hamiltonien $\mathcal{H}_\perp$.

De même, soit $\boldsymbol{\theta}$ le moment de la quantité de mouvement $\mu\,\mathbf{v}$ par rapport au centre C_0 du cercle :

$$\boldsymbol{\theta} = \mathbf{C}_0\mathbf{M} \times \mu\,\mathbf{v} \tag{22}$$

La composante θ_z de ce moment s'écrit, compte tenu de (20) :

$$\theta_z = \mu\,[(x-x_0)v_y - (y-y_0)v_x]$$
$$= \frac{1}{\mu\omega_c}\left\{[p_y - qA_y(\mathbf{r})]^2 + [p_x - qA_x(\mathbf{r})]^2\right\} = \frac{2}{\omega_c}\mathcal{H}_\perp \tag{23}$$

θ_z est donc une constante du mouvement, comme on pouvait s'y attendre. Par contre, la composante λ_z du moment de $\mu\,\mathbf{v}$ par rapport à O n'est en général pas constante, puisque :

$$\lambda_z = \theta_z + \mu\,[x_0 v_y(t) - y_0 v_x(t)] \tag{24}$$

Donc, d'après (4), λ_z varie sinusoïdalement en fonction du temps.

Considérons enfin la projection $\mathcal{L}_z$ du moment cinétique $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ sur Oz :

$$\mathcal{L}_z = xp_y - yp_x \tag{25}$$

D'après (14), elle s'écrit :

$$\mathcal{L}_z = x\,[\mu\,v_y + qA_y(\mathbf{r})] - y\,[\mu\,v_x + qA_x(\mathbf{r})] \tag{26}$$

Elle dépend donc explicitement de la jauge choisie, c'est-à-dire du potentiel vecteur $\mathbf{A}$ que l'on a pris pour décrire le champ magnétique. Dans la plupart des cas, $\mathcal{L}_z$ n'est pas une constante du mouvement. Toutefois, si l'on choisit la jauge donnée en (12), on obtient à partir de (4) :

$$\mathcal{L}_z = \frac{qB}{2}\left(x_0^2 + y_0^2 - \sigma^2\right) \tag{27}$$

$\mathcal{L}_z$ est alors une constante du mouvement.

L'égalité (27) n'a pas d'interprétation physique simple, puisqu'elle n'est valable que dans une jauge particulière. Elle nous sera toutefois utile dans les paragraphes suivants, lors de l'étude quantique du problème.

2. Propriétés quantiques générales d'une particule dans un champ magnétique

2-a. Quantification. Hamiltonien

Considérons une particule plongée dans un champ magnétique quelconque, décrit par le potentiel vecteur $\mathbf{A}(x, y, z)$. En mécanique quantique, le potentiel vecteur devient un opérateur, fonction des trois observables X, Y et Z ; l'opérateur H, hamiltonien de la particule, s'obtient à partir de (15) :

$$H = \frac{1}{2\mu}\left[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(X, Y, Z)\right]^2 \tag{28}$$

D'après (14), l'opérateur $\mathbf{V}$ associé à la vitesse de la particule est donné par :

$$\mathbf{V} = \frac{1}{\mu}\left[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(X, Y, Z)\right] \tag{29}$$

ce qui permet d'écrire H sous la forme :

$$H = \frac{\mu}{2}\mathbf{V}^2 \tag{30}$$

2-b. Relations de commutation

Les observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ vérifient les relations de commutation canoniques :

$$[X,\, P_x] = [Y,\, P_y] = [Z,\, P_z] = i\hbar \tag{31}$$

les autres commutateurs entre composantes de $\mathbf{R}$ et de $\mathbf{P}$ étant nuls. Deux composantes de $\mathbf{P}$ commutent donc entre elles. En revanche, on voit sur (29) qu'il n'en est pas de même pour $\mathbf{V}$; par exemple :

$$[V_x, V_y] = -\frac{q}{\mu^2}\left\{[P_x,\, A_y(\mathbf{R})] + [A_x(\mathbf{R},\, P_y]\right\} \tag{32}$$

Cette expression peut être aisément calculée, d'après la règle donnée dans le Complément B_{II} [*cf.* relation (48)] :

$$[V_x,\, V_y] = \frac{iq\hbar}{\mu^2}\left\{\frac{\partial A_y}{\partial X} - \frac{\partial A_x}{\partial Y}\right\} = \frac{iq\hbar}{\mu^2}B_z(\mathbf{R}) \tag{33a}$$

De même, on peut montrer que :

$$[V_y,\, V_z] = \frac{iq\hbar}{\mu^2}B_x(\mathbf{R}) \tag{33b}$$

$$[V_z,\, V_x] = \frac{iq\hbar}{\mu^2}B_y(\mathbf{R}) \tag{33c}$$

Dans les relations de commutation de la vitesse, le champ magnétique intervient donc explicitement.

Cependant, comme $\mathbf{A}(\mathbf{R})$ commute avec X, Y et Z, l'égalité (29) entraîne que :

$$[X,\, V_x] = \frac{1}{\mu}[X,\, P_x] = \frac{i\hbar}{\mu} \tag{34a}$$

et de même :

$$[Y, V_y] = [Z, V_z] = \frac{i\hbar}{\mu} \tag{34b}$$

(les autres commutateurs entre une composante de **R** et une composante de **V** sont nuls). De ces relations on peut déduire (*cf.* Complément C_{III}) que :

$$\Delta X.\Delta V_x \geq \frac{\hbar}{2\mu} \tag{35}$$

(ainsi que des inégalités analogues pour les composantes sur Oy et Oz) ; les conséquences physiques des relations d'incertitude de Heisenberg ne sont donc pas modifiées par la présence d'un champ magnétique.

Calculons enfin les relations de commutation entre les composantes de l'opérateur :

$$\mathbf{\Lambda} = \mu\, \mathbf{R} \times \mathbf{V} \tag{36}$$

associé au moment par rapport à O de la quantité de mouvement [4]. Nous obtenons :

$$\begin{aligned}[\Lambda_x, \Lambda_y] &= \mu^2 \left[YV_z - ZV_y,\, ZV_x - XV_z\right] \\ &= \mu^2 Y \left\{[V_z, Z]\, V_x + Z\,[V_z, V_x]\right\} - \mu^2 Z^2\, [V_y, V_x] \\ &\qquad + \mu^2 X \left\{Z\,[V_y, V_z] + [Z, V_z]\, V_y\right\}\end{aligned} \tag{37}$$

c'est-à-dire compte tenu de (33) et (34) :

$$[\Lambda_x, \Lambda_y] = i\hbar \left\{-\mu Y V_x + qYZB_y + qZ^2 B_z + qXZB_x + \mu X V_y\right\} \tag{38}$$

Il s'ensuit que :

$$[\Lambda_x, \Lambda_y] = i\hbar \left\{\Lambda_z + qZ\, \mathbf{R}\cdot\mathbf{B}(\mathbf{R})\right\} \tag{39}$$

(les autres commutateurs peuvent être obtenus par permutation circulaire des indices x, y et z). Lorsque le champ **B** n'est pas nul, les relations de commutation de $\mathbf{\Lambda}$ sont complètement différentes de celles de **L**. L'opérateur $\mathbf{\Lambda}$ ne possède donc pas, a priori, les propriétés des moments cinétiques que nous avons démontrées au Chapitre VI.

2-c. Conséquences physiques

α. *Evolution de* $\langle \mathbf{R} \rangle$

Les variations dans le temps de la position moyenne de la particule sont données par le théorème d'Ehrenfest :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{R}\rangle = \langle [\mathbf{R}, H]\rangle = \left\langle \left[\mathbf{R}, \frac{\mu}{2}\mathbf{V}^2\right]\right\rangle \tag{40}$$

[d'après la formule (30)]. Les relations (34) ne sont alors pas difficiles à interpréter ; en effet, reportées dans (40), elles donnent :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{R}\rangle = \langle \mathbf{V}\rangle \tag{41}$$

Comme dans le cas où le champ magnétique est nul, la vitesse moyenne est donc égale à la dérivée de $\langle \mathbf{R}\rangle$. La relation (41) est l'analogue quantique de (2).

4. Bien entendu, les composantes du moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$ vérifient toujours les relations de commutation habituelles.

β. Evolution de $\langle \mathbf{V} \rangle$*. Loi de Laplace*

Calculons de même la dérivée par rapport au temps de la valeur moyenne $\langle \mathbf{V} \rangle$ de la vitesse :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \mathbf{V} \rangle = \left\langle \left[\mathbf{V},\, \frac{\mu}{2} \mathbf{V}^2 \right] \right\rangle \tag{42}$$

Comme, d'après les égalités (33) :

$$\begin{aligned} \left[\mathbf{V}^2,\, V_x \right] &= \left[V_x^2 + V_y^2 + V_z^2,\, V_x \right] \\ &= V_y \left[V_y,\, V_x \right] + \left[V_y,\, V_x \right] V_y + V_z \left[V_z,\, V_x \right] + \left[V_z,\, V_x \right] V_z \\ &= \frac{iq\hbar}{\mu^2} \left\{ -V_y B_z(\mathbf{R}) - B_z(\mathbf{R}) V_y + V_z B_y(\mathbf{R}) + B_y(\mathbf{R}) V_z \right\} \end{aligned} \tag{43}$$

on voit facilement que :

$$\mu \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \mathbf{V} \rangle = \langle \mathbf{F}(\mathbf{R},\, \mathbf{V}) \rangle \tag{44}$$

où l'opérateur $\mathbf{F}(\mathbf{R},\, \mathbf{V})$ est défini par :

$$\mathbf{F}(\mathbf{R},\, \mathbf{V}) = \frac{q}{2} \left\{ \mathbf{V} \times \mathbf{B}(\mathbf{R}) - \mathbf{B}(\mathbf{R}) \times \mathbf{V} \right\} \tag{45}$$

Ces deux dernières égalités sont simplement les analogues des égalités classiques (1) et (3) ; on obtient ici pour $\mathbf{F}(\mathbf{R},\, \mathbf{V})$ une expression symétrisée (*cf.* Chap. III, § B-5), car $\mathbf{R}$ et $\mathbf{V}$ ne commutent pas. Les relations de commutation (33) correspondent donc à la loi de Laplace.

γ. Evolution de $\langle \mathbf{\Lambda} \rangle$

Evaluons maintenant :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \mathbf{\Lambda} \rangle = \langle [\mathbf{\Lambda},\, H] \rangle \tag{46}$$

Pour cela, calculons par exemple le commutateur $[XV_y - YV_x,\, H]$:

$$\begin{aligned} [XV_y - YV_x,\, H] &= X[V_y,\, H] + [X,\, H]V_y - Y[V_x,\, H] - [Y,\, H]V_x \\ &= \frac{i\hbar}{\mu} (XF_y - YF_x) + i\hbar (V_x V_y - V_y V_x) \end{aligned} \tag{47}$$

Mais X et V_y commutent, de même que Y et V_x. Le commutateur que nous calculons est donc égal à :

$$\begin{aligned} [V_y X - V_x Y,\, H] &= V_y[X,\, H] + [V_y,\, H]X - V_x[Y,\, H] - [V_x,\, H]Y \\ &= \frac{i\hbar}{\mu} (F_y X - F_x Y) + i\hbar (V_y V_x - V_x V_y) \end{aligned} \tag{48}$$

En prenant la demi-somme de ces deux expressions, on trouve $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \Lambda_z \rangle$ sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \Lambda_z \rangle = \frac{1}{2} \langle XF_y - YF_x - F_x Y + F_y X \rangle \tag{49}$$

Un raisonnement analogue donnerait les dérivées de $\langle \Lambda_x \rangle$ et $\langle \Lambda_y \rangle$; finalement :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{\Lambda} \rangle = \frac{1}{2}\langle \mathbf{R} \times \mathbf{F}(\mathbf{R},\, \mathbf{V}) - \mathbf{F}(\mathbf{R},\, \mathbf{V}) \times \mathbf{R} \rangle \tag{50}$$

L'analogue classique de cette relation est :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{r} \times \mathbf{f}(\mathbf{r},\, \mathbf{v}) \tag{51}$$

qui exprime un théorème bien connu : la dérivée par rapport au temps du moment de la quantité de mouvement en un point fixe O est égale au moment en O de la force qui s'exerce sur la particule.

3. Cas où le champ magnétique est uniforme

Lorsque le champ magnétique est uniforme, l'étude générale précédente peut être aisément poussée plus loin. Nous prenons la direction du champ $\mathbf{B}$ comme axe Oz. Les relations de commutation (33) deviennent alors, compte tenu de la définition (5) :

$$[V_x,\, V_y] = -i\frac{\hbar\omega_c}{\mu} \tag{52a}$$

$$[V_y,\, V_z] = [V_z,\, V_x] = 0 \tag{52b}$$

Remarque:

En appliquant les résultats du Complément $\mathrm{C_{III}}$ à V_x et V_y, on peut déduire de (52a) que leurs écarts quadratiques moyens vérifient :

$$\Delta V_x . \Delta V_y \geq \frac{\hbar|\omega_c|}{2\mu} \tag{53}$$

Les composantes de la vitesse $\mathbf{V}_\perp$ sont donc des grandeurs physiques incompatibles.

3-a. Valeurs propres de l'hamiltonien

Par analogie avec (16), on peut écrire H sous la forme :

$$H = H_\perp + H_{/\!/} \tag{54}$$

avec :

$$H_\perp = \frac{\mu}{2}\left(V_x^2 + V_y^2\right) \tag{55a}$$

$$H_{/\!/} = \frac{\mu}{2}V_z^2 \tag{55b}$$

D'après (52b) :

$$[H_\perp,\, H_{/\!/}] = 0 \tag{56}$$

Nous pouvons alors chercher une base de vecteurs propres communs à $H_\perp$ (valeurs propres $E_\perp$) et $H_{/\!/}$ (valeurs propres $E_{/\!/}$) ; ils seront automatiquement vecteurs propres de H, avec les valeurs propres :

$$E = E_\perp + E_{/\!/} \tag{57}$$

α. Valeurs propres de $H_{/\!/}$

Les vecteurs propres de l'opérateur V_z sont également vecteurs propres de $H_{/\!/}$. Or Z et V_z sont deux opérateurs hermitiques vérifiant la relation :

$$[Z, V_z] = \frac{i\hbar}{\mu} \tag{58}$$

On peut donc leur appliquer les résultats du Complément E_{II} ; en particulier, le spectre de V_z comprend tous les nombres réels.

Par conséquent, les valeurs propres de $H_{/\!/}$ sont de la forme :

$$E_{/\!/} = \frac{\mu}{2} v_z^2 \tag{59}$$

où v_z est une constante réelle quelconque. Le spectre de $H_{/\!/}$ est donc continu : l'énergie $E_{/\!/}$ peut prendre n'importe quelle valeur, positive ou nulle.

L'interprétation physique de ce résultat est évidente : $H_{/\!/}$ décrit l'énergie cinétique d'une particule libre se déplaçant le long de Oz (comme en mécanique classique ; § 1-a).

β. Valeurs propres de $H_\perp$

Nous allons supposer par exemple que la particule étudiée a une charge q négative ; la pulsation cyclotron ω_c est alors positive [formule (5)] [5].

Posons :

$$\begin{aligned} \hat{Q} &= \sqrt{\frac{\mu}{\hbar\omega_c}} V_y \\ \hat{S} &= \sqrt{\frac{\mu}{\hbar\omega_c}} V_x \end{aligned} \tag{60}$$

La relation (52a) s'écrit alors :

$$[\hat{Q}, \hat{S}] = i \tag{61}$$

et $H_\perp$ devient :

$$H_\perp = \frac{\hbar\omega_c}{2} \left(\hat{Q}^2 + \hat{S}^2 \right) \tag{62}$$

$H_\perp$ prend ainsi la même forme que l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension [*cf.* Chap. V, relation (B-4)] ; $\hat{Q}$ et $\hat{S}$, qui vérifient (61), jouent le rôle de la position $\hat{X}$ et de l'impulsion $\hat{P}$ de cet oscillateur.

5. Pour une charge q positive, on peut garder la convention que ω_c est positive en choisissant l'axe Oz dans la direction opposée à celle du champ magnétique.

Les raisonnements qui ont été menés au § B-2 du Chapitre V avec les opérateurs $\hat{X}$ et $\hat{P}$ peuvent être repris ici avec $\hat{Q}$ et $\hat{S}$. Par exemple, on montre facilement que, si $|\varphi_\perp\rangle$ est vecteur propre de $H_\perp$:

$$H_\perp|\varphi_\perp\rangle = E_\perp|\varphi_\perp\rangle \tag{63}$$

les kets :

$$|\varphi'_\perp\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q} + i\hat{S}\right)|\varphi_\perp\rangle \tag{64a}$$

$$|\varphi''_\perp\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q} - i\hat{S}\right)|\varphi_\perp\rangle \tag{64b}$$

sont également vecteurs propres de $H_\perp$:

$$H_\perp|\varphi'_\perp\rangle = (E_\perp - \hbar\omega_c)\,|\varphi'_\perp\rangle \tag{65a}$$

$$H_\perp|\varphi''_\perp\rangle = (E_\perp + \hbar\omega_c)\,|\varphi''_\perp\rangle \tag{65b}$$

On en déduit que les valeurs possibles de $E_\perp$ sont données par :

$$E_\perp = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c \tag{66}$$

où n est un entier positif ou nul.

γ. *Valeurs propres de H*

D'après les résultats précédents, les valeurs propres de l'hamiltonien total H sont de la forme :

$$E(n, v_z) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{1}{2}\mu v_z^2 \tag{67}$$

Les niveaux correspondants sont appelés *niveaux de Landau.*

Pour une valeur donnée de v_z, toutes les valeurs possibles de n (entières positives ou nulles) sont effectivement réalisées. En effet, par action répétée des opérateurs $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q} \pm i\hat{S}\right)$ sur un vecteur propre de H de valeur propre $E(n,\, v_z)$, on peut obtenir d'après (65) un état d'énergie $E(n',\, v_z)$, où n' est un entier quelconque mais où v_z n'a pas changé (puisque $\hat{Q}$ et $\hat{S}$ commutent avec $H_{/\!/}$). Donc, si l'énergie du mouvement le long de Oz n'est pas quantifiée, celle du mouvement projeté sur xOy l'est.

Remarque:

Nous avons montré au Chapitre V (§ B-3) que les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique à une dimension sont non dégénérés dans $\mathcal{E}_x$. La situation est différente ici, puisque la particule étudiée évolue dans l'espace à trois dimensions. Comme $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{Q} + i\hat{S}\right) = \sqrt{\frac{\mu}{2\hbar\omega_c}}(V_y + iV_x)$ est l'opérateur d'annihilation d'un quantum $\hbar\omega_c$, les vecteurs propres de $H_\perp$ correspondant à $n = 0$ sont les solutions de l'équation :

$$(V_y + iV_x)|\varphi\rangle = 0 \tag{68}$$

D'une part, les vecteurs solutions de (68) peuvent être vecteurs propres de $H_{/\!/}$ avec une valeur propre (positive) quelconque. D'autre part, même pour une valeur fixée de v_z, l'équation (68) est une équation aux dérivées partielles en x et y qui admet une infinité de solutions. Les énergies $E(n=0,\, v_z)$ sont donc infiniment dégénérées. En utilisant l'opérateur de création d'un quantum, on montre facilement qu'il en est de même de tous les niveaux $E(n, v_z)$, pour n quelconque (entier non négatif).

3-b. Etude des observables dans une jauge particulière

Pour préciser les résultats précédents, calculons les états stationnaires du système étudié, ce qui nous permettra d'étudier leurs propriétés physiques. Il est alors nécessaire de choisir une jauge ; nous prendrons celle qui est donnée en (12). Les composantes de la vitesse s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} V_x &= \frac{P_x}{\mu} - \frac{\omega_c}{2} Y \\ V_y &= \frac{P_y}{\mu} + \frac{\omega_c}{2} X \\ V_z &= \frac{P_z}{\mu} \end{aligned} \tag{69}$$

α. Les hamiltoniens $H_\perp$ et $H_{/\!/}$. Lien avec l'oscillateur harmonique à deux dimensions

Reportons (69) dans (55) ; il vient :

$$H_\perp = \frac{P_x^2 + P_y^2}{2\mu} + \frac{\omega_c}{2} L_z + \frac{\mu\omega_c^2}{8}\left(X^2 + Y^2\right) \tag{70a}$$

$$H_{/\!/} = \frac{P_z^2}{2\mu} \tag{70b}$$

où L_z est la composante sur Oz du moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$.

En représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, $H_{/\!/}$ est un opérateur qui n'agit que sur la variable z, alors que $H_\perp$ n'agit que sur les variables x et y. Nous pouvons donc trouver une base de vecteurs propres de H en résolvant dans $\mathcal{E}_z$ l'équation aux valeurs propres de $H_{/\!/}$, puis dans $\mathcal{E}_{xy}$ celle de $H_\perp$; il suffira ensuite d'effectuer les produits tensoriels des vecteurs obtenus.

En fait, l'équation aux valeurs propres de $H_{/\!/}$ conduit simplement aux fonctions d'onde :

$$\varphi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \mathrm{e}^{ip_z z/\hbar} \tag{71}$$

avec :

$$E_{/\!/} = \frac{p_z^2}{2\mu} \tag{72}$$

[nous retrouvons (59)]. Aussi allons-nous concentrer notre attention sur la résolution de l'équation aux valeurs propres de $H_\perp$ dans $\mathcal{E}_{xy}$; les fonctions d'onde que nous allons considérer dépendent alors de x et y, et non de z.

En comparant (70a) avec l'expression (12a) du Complément D_{VI}, nous voyons que $H_\perp$ s'exprime simplement en fonction de l'hamiltonien H_{xy} d'un oscillateur harmonique à deux dimensions :

$$H_\perp = H_{xy} + \frac{\omega_c}{2} L_z \tag{73}$$

à condition de prendre pour la constante ω qui intervient dans H_{xy} la valeur :

$$\omega = \frac{\omega_c}{2} \tag{74}$$

Or, dans le Complément D_{VI}, nous avons vu que H_{xy} et L_z forment un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_{xy}$, et nous avons construit une base de vecteurs propres $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$ communs à ces deux observables [*cf.* formule (47) de D_V]. Les $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$ sont aussi vecteurs propres de $H_\perp$; le Complément D_{VI} fournit donc immédiatement les solutions de l'équation aux valeurs propres de $H_\perp$.

Remarques:

(i) Dans le § 3-a, nous avons vu que $H_\perp$ peut être mis sous une forme analogue à celle d'un hamiltonien d'oscillateur harmonique à une dimension. Ici, nous trouvons que, dans une jauge particulière, ce même opérateur $H_\perp$ est également relié de façon simple à l'hamiltonien H_{xy} d'un oscillateur harmonique à deux dimensions. Ces deux résultats ne sont pas contradictoires : il s'agit simplement de deux décompositions différentes du même hamiltonien, qui doivent évidemment conduire aux mêmes conclusions physiques.

(ii) Il ne faut pas perdre de vue que l'hamiltonien $H_\perp$ concerne un problème physique complètement différent de l'oscillateur à deux dimensions : la particule chargée est soumise à l'action d'un potentiel vecteur (décrivant un champ magnétique uniforme), et non à celle d'un potentiel scalaire harmonique (qui décrirait par exemple un champ électrique non uniforme) ; il se trouve simplement que, dans la jauge choisie, les effets du champ magnétique se calculent comme ceux d'un potentiel scalaire harmonique fictif.

β. *Expression des observables en fonction des opérateurs de création et d'annihilation de quanta circulaires*

Nous allons d'abord exprimer les observables qui décrivent les grandeurs associées à la particule en fonction des opérateurs a_d et a_g [définis par les formules (40) du Complément D_{VI}] et de leurs adjoints $a_d^\dagger$ et $a_g^\dagger$ (nous utiliserons également les opérateurs $N_d = a_d^\dagger a_d$ et $N_g = a_g^\dagger a_g$).

Reportons dans (73) les relations (46) de D_{VI} ; il vient [6] :

$$H_\perp = \left(N_d + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c \tag{75}$$

6. Rappelons que nous avons supposé ω_c positif. Si ω_c était négatif, il faudrait intervertir les indices d et g dans un certain nombre de formules qui vont suivre ; par exemple, (75) deviendrait : $H_\perp = (N_g + 1/2)\hbar\,|\omega_c|$.

L'énergie associée à l'état $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$ est donc :

$$E_\perp = \left(N_d + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c \tag{76}$$

On retrouve bien le résultat (66). De plus, comme $E_\perp$ est indépendante de n_g, on voit immédiatement que toutes les valeurs propres de $H_\perp$ sont infiniment dégénérées.

A partir des relations (23) et (40) de D_{VI}, on peut vérifier que :

$$\begin{aligned} X &= \frac{1}{2\beta}\left(a_d + a_d^\dagger + a_g + a_g^\dagger\right) \\ Y &= \frac{i}{2\beta}\left(a_d - a_d^\dagger - a_g + a_g^\dagger\right) \end{aligned} \tag{77}$$

où, compte tenu de (74), β est défini par :

$$\beta = \sqrt{\frac{\mu\omega_c}{2\hbar}} \tag{78}$$

De même :

$$\begin{aligned} P_x &= \frac{i\hbar\beta}{2}\left(-a_d + a_d^\dagger - a_g + a_g^\dagger\right) \\ P_y &= \frac{\hbar\beta}{2}\left(a_d + a_d^\dagger - a_g - a_g^\dagger\right) \end{aligned} \tag{79}$$

Ces égalités, reportées dans (69), donnent :

$$\begin{aligned} V_x &= -\frac{i\omega_c}{2\beta}\left(a_d - a_d^\dagger\right) \\ V_y &= \frac{\omega_c}{2\beta}\left(a_d + a_d^\dagger\right) \end{aligned} \tag{80}$$

Comme a_d et $a_d^\dagger$ ne commutent pas avec N_d, on peut voir en utilisant (75) que, comme en mécanique classique, V_x et V_y ne sont pas des constantes du mouvement ; de plus, à partir des relations de commutation de a_d et $a_d^\dagger$, on retrouve bien (52a).

Il est intéressant d'étudier également les opérateurs qui sont associés, en mécanique quantique, aux diverses variables introduites dans la description du mouvement classique (§ 1) : coordonnées $(x_0,\, y_0)$ du centre C_0 de la trajectoire classique, composantes $(x',\, y')$ du vecteur $\mathbf{C_0Q}$, etc. Comme plus haut, nous noterons chacun de ces opérateurs par la majuscule de la lettre qui désigne la variable classique correspondante. Par analogie avec (10), nous posons donc :

$$X_0 = X - \frac{1}{\omega_c}V_y = \frac{1}{2\beta}\left(a_g + a_g^\dagger\right) \tag{81a}$$

$$Y_0 = Y + \frac{1}{\omega_c}V_x = \frac{i}{2\beta}\left(a_g^\dagger - a_g\right) \tag{81b}$$

Les opérateurs a_g et $a_g^\dagger$ commutent avec N_d ; il s'ensuit que X_0 et Y_0 sont des constantes du mouvement. Les formules (81) entraînent de plus que :

$$[X_0,\, Y_0] = \frac{i}{2\beta^2} = \frac{i\hbar}{\mu\omega_c} \tag{82}$$

Par conséquent, X_0 et Y_0 sont des grandeurs physiques incompatibles, leurs écarts quadratiques moyens étant liés par :

$$\Delta X_0 . \Delta Y_0 \geq \frac{\hbar}{2\mu\omega_c} \tag{83}$$

Définissons également :

$$\begin{aligned} X' &= X - X_0 = \frac{1}{2\beta}\left(a_d + a_d^\dagger\right) \\ Y' &= Y - Y_0 = \frac{i}{2\beta}\left(a_d - a_d^\dagger\right) \end{aligned} \tag{84}$$

On voit immédiatement que X' et Y', comme en mécanique classique, ne sont pas des constantes du mouvement ; d'ailleurs, X' et Y' sont simplement proportionnels à V_y et V_x respectivement :

$$\begin{aligned} V_x &= -\omega_c Y' \\ V_y &= \omega_c X' \end{aligned} \tag{85}$$

de la même façon que les variables classiques correspondantes [formule (9)]. D'après (53), les égalités (85) entraînent :

$$\Delta X' . \Delta Y' \geq \frac{\hbar}{2\mu\omega_c} \tag{86}$$

Soit d'autre part Σ^2 l'opérateur correspondant à σ^2 (carré du rayon de la trajectoire classique) :

$$\Sigma^2 = (X - X_0)^2 + (Y - Y_0)^2 \tag{87}$$

D'après (81), on a :

$$\Sigma^2 = \left(\frac{1}{\omega_c}\right)^2 \left(V_x^2 + V_y^2\right) = \frac{2}{\mu\omega_c^2} H_\perp \tag{88}$$

Σ^2 est donc une constante du mouvement, comme σ^2 en mécanique classique.

Enfin, l'opérateur associé au moment de la quantité de mouvement $\mu\,\mathbf{v}$ par rapport à O est :

$$\Theta_z = \mu\left[(X - X_0)V_y - (Y - Y_0)V_x\right] \tag{89}$$

et les formules (81) indiquent que :

$$\Theta_z = \frac{2}{\omega_c} H_\perp \tag{90}$$

comme en (23), c'est-à-dire que Θ_z est une constante du mouvement. Par contre, l'opérateur Λ_z, composante sur Oz de $\mu\,\mathbf{R} \times \mathbf{V}$, a pour expression :

$$\Lambda_z = \frac{2}{\omega_c} H_\perp + \hbar\left(a_d a_g + a_d^\dagger a_g^\dagger\right) \tag{91}$$

et ne commute donc pas avec $H_\perp$.

3-c. Etude des états stationnaires

Nous avons indiqué plus haut que les valeurs propres de l'hamiltonien $H_\perp$ sont toutes infiniment dégénérées dans $\mathcal{E}_{xy}$. Pour chaque entier n positif ou nul, il existe donc un sous-espace de $\mathcal{E}_{xy}^{(n)}$ de $\mathcal{E}_{xy}$, de dimension infinie, dont tous les kets sont vecteurs propres de $H_\perp$ avec la même valeur propre $(n+1/2)\hbar\omega_c$. Nous allons étudier, dans ce paragraphe, différentes bases que l'on peut choisir dans chacun de ces sous-espaces. Auparavant, indiquons les propriétés générales des états stationnaires, valables pour n'importe quelle base d'états propres de $H_\perp$.

α. *Propriétés générales*

Les égalités (88) et (90) montrent qu'un état stationnaire quelconque est nécessairement vecteur propre de Σ^2 et Θ_z ; les grandeurs physiques correspondantes sont donc toujours bien définies dans un tel état, et valent :

$$\begin{aligned} &(2n+1)\frac{\hbar}{\mu\omega_c} \qquad \text{pour } \Sigma^2 \\ &(2n+1)\hbar \qquad \text{pour } \Theta_z \end{aligned} \tag{92}$$

Les valeurs de Σ^2 et Θ_z sont proportionnelles à l'énergie, ce qui correspond bien à la description classique du mouvement (*cf.* § 1).

Il découle de (80) et (84) que X', Y', V_x et V_y n'ont pas d'éléments de matrice à l'intérieur d'un sous-espace $\mathcal{E}_{xy}^{(n)}$ donné ; il s'ensuit que, pour un état stationnaire :

$$\begin{aligned} \langle V_x \rangle = \langle V_y \rangle = 0 \\ \langle X' \rangle = \langle Y' \rangle = 0 \end{aligned} \tag{93}$$

Toutefois, comme V_x et V_y (et donc X' et Y') ne sont pas des constantes du mouvement, les grandeurs physiques correspondantes n'ont pas une valeur parfaitement définie dans un état stationnaire ; en fait, en utilisant (80), (84) et les propriétés de l'oscillateur harmonique à une dimension [*cf.* Chap. V, relation (D-5)], on peut montrer que :

$$\begin{aligned} \Delta V_x = \omega_c \Delta Y' = \sqrt{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_c}{\mu}} \\ \Delta V_y = \omega_c \Delta X' = \sqrt{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_c}{\mu}} \end{aligned} \tag{94}$$

Nous retrouvons donc (53), et nous voyons de plus que les seuls états stationnaires où le produit $\Delta V_x.\Delta V_y$ (ou $\Delta X'.\Delta Y'$) prend sa valeur minimale sont les états fondamentaux $(n=0)$.

Remarque:

Les divers états fondamentaux sont les solutions de l'équation :

$$a_d|\varphi\rangle = 0 \tag{95a}$$

c'est-à-dire, compte tenu de (80) :

$$(V_y + iV_x)|\varphi\rangle = 0 \tag{95b}$$

Nous retrouvons bien (68).

β. *Etats* $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$

Comme nous l'avons vu dans le Complément D$_{\text{VI}}$ on peut utiliser le fait que $H_\perp$ et L_z forment un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_{xy}$ pour construire une base de vecteurs propres communs à ces deux observables. Cette base est constituée des vecteurs $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$, puisque d'après (75) et la relation (46) du Complément D$_{\text{VI}}$:

$$H_\perp|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle = \left(n_d + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle \tag{96a}$$

$$L_z|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle = (n_d - n_g)\,\hbar|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle \tag{96b}$$

Le sous-espace $\mathcal{E}_{xy}^{(n)}$, défini par la donnée de l'entier (non négatif) n, est donc engendré par l'ensemble des vecteurs $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$ tels que $n_d = n$; les valeurs propres de L_z associées à ces différents vecteurs sont de la forme $m\hbar$, et, pour n fixé, m est un entier qui peut varier entre $-\infty$ et n (par exemple, tous les états fondamentaux correspondent à des valeurs négatives de m ; ceci est lié à l'hypothèse $\omega_c > 0$ que nous avons posée plus haut).

Les fonctions d'onde associées aux états $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$ ont été calculées dans le Complément D$_{\text{VI}}$ (§ 3-a).

Notons que les états $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$ sont états propres de l'opérateur L_z, mais pas de l'opérateur Λ_z associé au moment de la quantité de mouvement. Ceci apparaît immédiatement sur la formule (91).

Dans un état $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$, les valeurs moyennes $\langle X_0\rangle$ et $\langle Y_0\rangle$ sont nulles d'après (81). Cependant, ni X_0 ni Y_0 ne correspondent à des grandeurs physiques parfaitement définies ; en effet, en utilisant les propriétés de l'oscillateur harmonique à une dimension, on montre facilement que, dans un état $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$:

$$\begin{aligned}\Delta X_0 &= \sqrt{\left(n_g + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{\mu\omega_c}}\\ \Delta Y_0 &= \sqrt{\left(n_g + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{\mu\omega_c}}\end{aligned} \tag{97}$$

La valeur minimale du produit $\Delta X_0.\Delta Y_0$ est donc atteinte pour les états $|\chi_{n_d,\,n_g=0}\rangle$, c'est-à-dire les états de chaque niveau d'énergie $E_\perp = (n+1/2)\hbar\omega_c$ où L_z prend sa valeur maximale $n\hbar$ [*cf.* (96)].

Cependant, définissons l'opérateur :

$$\Gamma^2 = X_0^2 + Y_0^2 \tag{98}$$

Il correspond au carré de la distance du centre C_0 de la trajectoire à l'origine. On trouve facilement à partir de (81) :

$$\begin{aligned}\Gamma^2 &= \frac{\hbar}{\mu\omega_c}\left(a_g a_g^\dagger + a_g^\dagger a_g\right)\\ &= \frac{\hbar}{\mu\omega_c}\,(2N_g + 1)\end{aligned} \tag{99}$$

L'état $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$ est donc état propre de Γ^2 avec la valeur propre $\dfrac{\hbar}{\mu\omega_c}(2n_g + 1)$; le fait que cette valeur ne peut jamais s'annuler est lié à la non commutation des opérateurs X_0 et Y_0.

Remarque:

L'opérateur L_z est, d'après (75) et (99), donné par :

$$L_z = \hbar(N_d - N_g) = \hbar\left[\frac{H_\perp}{\hbar\omega_c} - \frac{1}{2} - \frac{\mu\omega_c}{2\hbar}\Gamma^2 + \frac{1}{2}\right] \tag{100}$$

c'est-à-dire, d'après (88) :

$$L_z = \frac{\mu\omega_c}{2}\left(\Sigma^2 - \Gamma^2\right) = \frac{qB}{2}\left(\Gamma^2 - \Sigma^2\right) \tag{101}$$

On retrouve l'équivalent de la relation classique (27).

γ. *Autres types d'états stationnaires*

Toute combinaison linéaire de vecteurs $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$ associés à la même valeur de n_d est un état propre de $H_\perp$, et possède donc les propriétés énoncées au § 3-c-α. En choisissant convenablement les coefficients de la combinaison linéaire, on peut obtenir des états stationnaires possédant d'autres propriétés intéressantes.

Nous savons par exemple (§ 3-b-β) que X_0 et Y_0 sont des constantes du mouvement. Cependant, comme X_0 et Y_0 ne commutent pas entre eux, il n'existe pas d'états propres communs à ces deux opérateurs. Cela signifie que, en mécanique quantique, on ne peut pas obtenir d'état où les deux coordonnées du point C_0 seraient définies.

Pour construire les états propres communs à $H_\perp$ et X_0, on peut utiliser les propriétés de l'oscillateur harmonique à une dimension ; en effet, la formule (81a) montre que X_0 a la même expression, à un facteur près, que l'opérateur de position X_g d'un oscillateur à une dimension dont l'opérateur d'annihilation serait a_g :

$$X_0 = \frac{1}{\beta\sqrt{2}}\hat{X}_g \tag{102}$$

Comme on connaît les fonctions d'onde $\hat{\varphi}_k(\hat{x})$ associées aux états stationnaires $|\hat{\varphi}_k\rangle$ d'un oscillateur harmonique à une dimension (*cf.* Complément B_V, § 2-b), on sait écrire les vecteurs propres $|\hat{x}\rangle$ de l'opérateur position comme combinaisons linéaires des états $|\hat{\varphi}_k\rangle$:

$$\begin{aligned} |\hat{x}\rangle &= \sum_{k=0}^{\infty} |\hat{\varphi}_k\rangle\langle\hat{\varphi}_k|\hat{x}\rangle \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \hat{\varphi}_k^*(\hat{x})|\hat{\varphi}_k\rangle \end{aligned} \tag{103}$$

Il suffit d'appliquer ce résultat aux états $|\chi_{n_d,\,n_g=k}\rangle$ pour obtenir les états propres communs à $H_\perp$ et X_0 ; le vecteur :

$$|\xi_{n,\,x_0}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \hat{\varphi}_k^*(\beta\sqrt{2}\,x_0)\;|\chi_{n_d=n,\,n_g=k}\rangle \tag{104}$$

est vecteur propre de $H_\perp$ et X_0 avec les valeurs propres $(n + 1/2)\hbar\omega_c$ et x_0.

On trouve de manière analogue les états propres $|\eta_{n,\,y_0}\rangle$ communs à $H_\perp$ et Y_0. L'égalité (81b) indique que Y_0 est proportionnel à l'opérateur impulsion P_g de l'oscillateur à une dimension fictif que nous venons d'utiliser :

$$Y_0 = \frac{1}{\beta\sqrt{2}}\hat{P}_g \tag{105}$$

Par conséquent [voir formule (20) du Complément D_V] :

$$|\eta_{n,\,y_0}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} i^k \hat{\varphi}_k^*(\beta\sqrt{2}\,y_0)\; |\chi_{n_d=n,\,n_g=k}\rangle \tag{106}$$

Nous venons de construire les états dans lesquels soit X_0 soit Y_0 est parfaitement défini. On peut également chercher des états stationnaires où le produit $\Delta X_0.\Delta Y_0$ atteint sa valeur minimale, donnée en (83). Pour un oscillateur harmonique à une dimension, nous avons étudié dans le Complément G_V des états où le produit $\Delta\hat{X}.\Delta\hat{P}$ est minimal ; ce sont les états quasi classiques, donnés par :

$$|\alpha\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(\alpha)|\varphi_k\rangle \tag{107}$$

avec :

$$c_k(\alpha) = \frac{\alpha^k}{\sqrt{k!}}\mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2} \tag{108}$$

Dans ces états :

$$\Delta\hat{X} = \Delta\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{109}$$

Il s'ensuit que, dans le cas qui nous intéresse ici, l'état :

$$|\theta_{n,\,\alpha_0}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(\alpha_0)|\chi_{n_d=n,\,n_g=k}\rangle \tag{110}$$

donne pour X_0 et Y_0 des écarts quadratiques moyens :

$$\Delta X_0 = \Delta Y_0 = \frac{1}{2\beta} \tag{111}$$

Le produit $\Delta X_0.\Delta Y_0$ est donc minimal.

Remarque:

Le champ magnétique étant uniforme, le problème physique que nous considérons est invariant par translation. Dans ce qui précède, cette symétrie est masquée par le choix de la jauge particulière (12), qui privilégie l'origine O des axes par rapport à tous les autres points de l'espace ; par suite, ni l'hamiltonien H, ni ses états propres, ne sont invariants par translation. Nous savons cependant (*cf.* Complément H_{III}) que les prévisions physiques de la mécanique quantique sont invariantes de jauge ; ces prévisions doivent donc être les mêmes si, par un changement de jauge, on privilégie un point de l'espace autre que le point O ; par conséquent, la symétrie de translation doit réapparaître lorsqu'on étudie les propriétés physiques d'un état donné.

Pour le montrer de façon plus précise, supposons que, à un instant donné, l'état de la particule soit caractérisé dans la jauge (12) par le ket $|\psi\rangle$, auquel est associée la fonction d'onde $\langle\mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r})$. Donnons-nous alors une translation déterminée $\mathcal{T}$ définie par le vecteur $\mathbf{a}$, et considérons le ket $|\psi_T\rangle$ défini par :

$$|\psi_T\rangle = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{P}.\mathbf{a}}|\psi\rangle \tag{112}$$

auquel, d'après les résultats du Complément E_{II}, est associée la fonction d'onde :

$$\psi_T(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\psi_T\rangle = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a}) \tag{113}$$

La même translation peut être appliquée au potentiel vecteur, qui devient :

$$\mathbf{A}_T(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{a}) = -\frac{1}{2}(\mathbf{r} - \mathbf{a}) \times \mathbf{B} \tag{114}$$

$\mathbf{A}_T(\mathbf{r})$ décrit, bien sûr, le même champ magnétique que $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Comme les propriétés physiques attachées à un vecteur d'état donné ne dépendent que de ce vecteur d'état et du potentiel $\mathbf{A}$ choisi, elles subissent nécessairement la translation $\mathcal{T}$ lorsqu'on remplace $\psi(\mathbf{r})$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ par les expressions (113) et (114). Il est d'ailleurs facile d'utiliser ces égalités pour obtenir l'expression de la densité de probabilité associée à $|\psi_T\rangle$:

$$\rho_T(\mathbf{r}) = |\psi_T(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r} - \mathbf{a})|^2 = \rho(\mathbf{r} - \mathbf{a}) \tag{115}$$

et celle du courant $\mathbf{J}_T(\mathbf{r})$, calculé avec le potentiel vecteur $\mathbf{A}_T(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_T(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2\mu}\left\{\psi_T^*(\mathbf{r})\left[\frac{\hbar}{i}\nabla + \frac{q}{2}(\mathbf{r} - \mathbf{a}) \times \mathbf{B}\right]\psi_T(\mathbf{r}) + c.c.\right\} \\ &= \frac{1}{2\mu}\left\{\psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{a})\left[\frac{\hbar}{i}\nabla + \frac{q}{2}(\mathbf{r} - \mathbf{a}) \times \mathbf{B}\right]\psi(\mathbf{r} - \mathbf{a}) + c.c.\right\} \\ &= \mathbf{J}(\mathbf{r} - \mathbf{a})\end{aligned} \tag{116}$$

[où $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ est le courant de probabilité associé à $\psi(\mathbf{r})$ dans la jauge (12)]. Le ket $|\psi_T\rangle$ décrit donc, dans la nouvelle jauge $\mathbf{A}_T(\mathbf{r})$, un état dont les propriétés physiques se déduisent par la translation $\mathcal{T}$ de celles qui correspondent au ket $|\psi\rangle$ dans la jauge $\mathbf{A}(\mathbf{r})$.

Montrons de plus que le translaté d'un mouvement possible est un autre mouvement possible, ce qui achèvera de prouver l'invariance par translation du problème. Considérons pour cela l'équation de Schrödinger en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, dans la jauge $\mathbf{A}(\mathbf{r})$:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\mu}\left[\frac{\hbar}{i}\nabla - q\mathbf{A}(\mathbf{r})\right]^2 \psi(\mathbf{r}, t) \tag{117}$$

Changeons dans cette équation $\mathbf{r}$ en $\mathbf{r} - \mathbf{a}$. On obtient aisément, en utilisant (113) et (114) :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\ \psi_T(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\mu}\left[\frac{\hbar}{i}\nabla - q\mathbf{A}_T(\mathbf{r})\right]^2 \psi_T(\mathbf{r}, t) \tag{118}$$

L'opérateur qui figure au second membre de (118) n'est autre que l'hamiltonien dans la jauge $\mathbf{A}_T(\mathbf{r})$; par conséquent, si $\psi(\mathbf{r}, t)$ décrit dans la jauge $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ un mouvement possible du système, $\psi_T(\mathbf{r}, t)$ décrit dans la jauge équivalente $\mathbf{A}_T(\mathbf{r})$ un autre mouvement possible qui, d'après ce que nous avons montré plus haut, n'est autre que le translaté du premier mouvement. En particulier, si :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\,\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}$$

est un état stationnaire [dans la jauge $\mathbf{A}(\mathbf{r})$],

$$\psi_T(\mathbf{r}, t) = \varphi_T(\mathbf{r})\,\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}$$

est un autre état stationnaire de même énergie [dans la jauge $\mathbf{A}_T(\mathbf{r})$].

Si l'on veut continuer à utiliser la jauge (12) après avoir effectué la translation $\mathcal{T}$ sur l'état physique de la particule, il faut décrire l'état translaté par un ket mathématique $|\psi'_T\rangle$ différent de $|\psi_T\rangle$. D'après le § 3-b-α du Complément H_{III}, le ket $|\psi'_T\rangle$ s'obtient à partir de $|\psi_T\rangle$ par une transformation unitaire :

$$|\psi'_T\rangle = T_\chi|\psi_T\rangle \tag{119}$$

l'opérateur T_χ étant donné par :

$$T_\chi = \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}q\chi(\mathbf{R})} \tag{120}$$

où $\chi(\mathbf{r})$ est la fonction qui caractérise le changement de jauge effectué. Ici, le potentiel après changement de jauge s'écrit :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\mathbf{r}\times\mathbf{B} = \mathbf{A}_T(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}\mathbf{a}\times\mathbf{B} \tag{121}$$

de sorte que :

$$\chi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\mathbf{r}.(\mathbf{a}\times\mathbf{B}) \tag{122}$$

En reportant (112), (120) et (122) dans (119), on obtient finalement :

$$|\psi'_T\rangle = U(\mathbf{a})|\psi\rangle \tag{123}$$

avec :

$$U(\mathbf{a}) = \mathrm{e}^{-i\frac{q}{2\hbar}\mathbf{R}.(\mathbf{a}\times\mathbf{B})}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{P}.\mathbf{a}} \tag{124}$$

Donc, lorsqu'on reste dans la jauge $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, l'opérateur translation est $U(\mathbf{a})$ donné par (124).
Dans la relation (124) interviennent les composantes de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ sur deux axes perpendiculaires ; elles commutent donc, ce qui permet d'écrire :

$$U(\mathbf{a}) = \mathrm{e}^{-i\frac{q}{2\hbar}\mathbf{R}.(\mathbf{a}\times\mathbf{B})-\frac{i}{\hbar}\mathbf{P}.\mathbf{a}} \tag{125}$$

Lorsque **a** est un vecteur du plan xOy, un calcul sans difficulté donne, à partir des formules (10) et (69) :

$$U(\mathbf{a}) = \mathrm{e}^{i\frac{q}{\hbar}(\mathbf{a}\times\mathbf{R}_0).\mathbf{B}} \tag{126}$$

avec :

$$\mathbf{R}_0 = X_0\,\mathrm{e}_x + Y_0\,\mathrm{e}_y \tag{127}$$

Les opérateurs X_0 et Y_0 (coordonnées du centre du cercle) sont donc associés aux translations infinitésimales le long de Oy et Ox respectivement.

3-d. Evolution dans le temps

α. *Valeurs moyennes des observables*

Nous avons déjà rencontré un certain nombre de grandeurs physiques qui sont des constantes du mouvement : X_0, Y_0, Θ_z, Σ^2. Quel que soit l'état du système, leurs valeurs moyennes sont indépendantes du temps.

Examinons l'évolution dans le temps des valeurs moyennes $\langle X\rangle$, $\langle Y\rangle$, $\langle V_x\rangle$, $\langle V_y\rangle$ et $\langle X'\rangle$, $\langle Y'\rangle$. On voit immédiatement sur les expressions données au § 3-b-β que les opérateurs correspondants n'ont d'éléments de matrice qu'entre des états $|\chi_{n_d,\,n_g}\rangle$ dont les valeurs de n_d diffèrent de ±1 (ou 0) ; l'évolution de ces valeurs moyennes fait donc intervenir une fréquence de Bohr unique, qui n'est autre que la fréquence cyclotron $\omega_c/2\pi$ définie en (5).

Ce résultat est tout à fait analogue à ce que donne la mécanique classique.

β. *Etats quasi classiques*

Supposons qu'à l'instant $t = 0$ l'état de la particule soit :

$$|\psi_\perp(0)\rangle = |\alpha_d,\, \alpha_g\rangle \tag{128}$$

où le ket $|\alpha_d,\, \alpha_g\rangle$ est défini par l'expression (70) du Complément D_{VI}. Comme l'expression (75) de $H_\perp$ fait intervenir N_d mais pas N_g, on obtient le vecteur d'état $|\psi_\perp(t)\rangle$ à l'instant t en changeant α_d en $\alpha_d\ \mathrm{e}^{-i\omega_c t}$:

$$|\psi_\perp(t)\rangle = \mathrm{e}^{-i\omega_c t/2}|\alpha_d \mathrm{e}^{-i\omega_c t},\, \alpha_g\rangle \tag{129}$$

[*cf.* expression (92) du Complément G_V].

Posons :

$$\begin{aligned} \alpha_d &= |\alpha_d|\mathrm{e}^{i\varphi_d} \\ \alpha_g &= |\alpha_g|\mathrm{e}^{i\varphi_g} \end{aligned} \tag{130}$$

Les égalités (80), (81) et (84) montrent alors que :

$$\begin{cases} \langle X_0\rangle = \dfrac{1}{2\beta}(\alpha_g + \alpha_g^*) = \dfrac{|\alpha_g|}{\beta}\cos\varphi_g \\ \langle Y_0\rangle = \dfrac{i}{2\beta}(\alpha_g^* - \alpha_g) = \dfrac{|\alpha_g|}{\beta}\sin\varphi_g \end{cases} \tag{131}$$

$$\begin{cases} \langle X'\rangle(t) = \dfrac{1}{2\beta}(\alpha_d\,\mathrm{e}^{-i\omega_c t} + \alpha_d^*\,\mathrm{e}^{i\omega_c t}) = \frac{|\alpha_d|}{\beta}\cos(\omega_c t - \varphi_d) \\ \langle Y'\rangle(t) = \dfrac{i}{2\beta}(\alpha_d\,\mathrm{e}^{-i\omega_c t} - \alpha_d^*\,\mathrm{e}^{i\omega_c t}) = \dfrac{|\alpha_d|}{\beta}\sin(\omega_c t - \varphi_d) \end{cases} \tag{132}$$

et :

$$\begin{cases} \langle V_x\rangle(t) = -\dfrac{|\alpha_d|}{\beta}\omega_c\sin(\omega_c t - \varphi_d) \\ \langle V_y\rangle(t) = \dfrac{|\alpha_d|}{\beta}\omega_c\cos(\omega_c t - \varphi_d) \end{cases} \tag{133}$$

De plus, les propriétés des états $|\alpha\rangle$ entraînent que :

$$\begin{aligned} \langle H_\perp\rangle &= \hbar\omega_c\left(|\alpha_d|^2 + \frac{1}{2}\right) \\ \langle \Theta_z\rangle &= 2\hbar\left(|\alpha_d|^2 + \frac{1}{2}\right) \\ \langle \Sigma^2\rangle &= \frac{1}{\beta^2}\left(|\alpha_d|^2 + \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \tag{134}$$

Tous ces résultats sont extrêmement proches de ceux que donne la mécanique classique [*cf.* (4)] ; on voit que $|\alpha_d|$ est lié au rayon σ de la trajectoire classique, φ_d à la phase initiale φ_0, tandis que $|\alpha_g|$ est lié à la distance OC_0 et φ_g correspond à l'angle polaire du vecteur $\mathbf{OC}_0$.

D'autre part, les propriétés des états $|\alpha\rangle$ peuvent être utilisées pour montrer que :

$$\Delta X_0 = \Delta Y_0 = \Delta X' = \Delta Y' = \frac{1}{2\beta} \tag{135a}$$

$$\Delta V_x = \Delta V_y = \frac{\omega_c}{2\beta} \tag{135b}$$

(les produits $\Delta X_0 . \Delta Y_0$, $\Delta X' . \Delta Y'$ et $\Delta V_x . \Delta V_y$ prennent donc leurs valeurs minimales), et :

$$\Delta H_\perp = \hbar\omega_c |\alpha_d| \qquad \Delta\Theta_z = 2\hbar|\alpha_d| \qquad \Delta\Sigma^2 = \frac{1}{\beta^2}|\alpha_d| \tag{136}$$

Quant aux écarts ΔX et ΔY, ils peuvent être calculés en utilisant le fait que :

$$|\psi_\perp(t)\rangle = \mathrm{e}^{-i\omega_c t/2} \left| \alpha_x = \frac{\alpha_d \,\mathrm{e}^{-i\omega_c t} + \alpha_g}{\sqrt{2}}, \, \alpha_y = \frac{i\alpha_d \,\mathrm{e}^{-i\omega_c t} - i\alpha_g}{\sqrt{2}} \right\rangle \tag{137}$$

[où $|\alpha_x, \alpha_y\rangle$ est défini par la relation (66) de $\mathrm{D_{VI}}$], ce qui donne :

$$\Delta X = \Delta Y = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_c}} = \frac{1}{\beta\sqrt{2}} \tag{138}$$

(ΔP_x et ΔP_y peuvent aisément être obtenus de la même manière).

Si les conditions :

$$|\alpha_d| \geq 1, \, |\alpha_g| \geq 1 \tag{139}$$

sont réalisées, on constate donc que les diverses grandeurs physiques (position, vitesse, énergie, ...) sont, en valeur relative, très bien définies. Les états (129) représentent donc des états "quasi classiques" de la particule chargée soumise à l'action d'un champ magnétique uniforme.

Remarque:

Si $\alpha_d = 0$, on obtient :

$$\begin{cases} \langle H_\perp \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega_c \\ \Delta H_\perp = 0 \end{cases} \tag{140}$$

Les états :

$$|\alpha_x, \, \alpha_y = -i\alpha_x\rangle \tag{141}$$

correspondent donc au niveau fondamental.

Références et conseils de lecture :

Landau et Lifshitz (1.19), Chap. XVI, §§ 124 et 125 ; Ter Haar (1.23), Chap. 6.

Applications à la physique du solide : Mott et Jones (13.7), Chap. VI, § 6 ; Kittel (13.2), Chap. 8, p. 239, et Chap. 9, p. 290.

Complément F_{VI}

Exercices

1. On considère un système de moment cinétique $j = 1$, dont l'espace des états admet pour base l'ensemble $\{|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$ des trois vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ (valeur propre $2\hbar^2$) et J_z (valeurs propres respectives $+\hbar$, 0 et $-\hbar$). L'état du système est :

$$|\psi\rangle = \alpha|+1\rangle + \beta|0\rangle + \gamma|-1\rangle$$

où α, β, γ sont trois paramètres complexes donnés.

a. Calculer la valeur moyenne $\langle \mathbf{J} \rangle$ du moment cinétique en fonction de α, β, γ.

b. Donner, en fonction des mêmes quantités, l'expression des trois valeurs moyennes $\langle J_x^2 \rangle$, $\langle J_y^2 \rangle$ et $\langle J_z^2 \rangle$.

2. Soit un système physique quelconque dont l'espace des états, à quatre dimensions, est rapporté à une base de quatre vecteurs propres $|j, m_z\rangle$ communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z ($j = 0$ ou 1 ; $-j \leq m_z \leq +j$), de valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $m_z\hbar$, et tels que :

$$J_\pm|j, m_z\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m_z(m_z \pm 1)}|j, m_z \pm 1\rangle$$
$$J_+|j, j\rangle = J_-|j, -j\rangle = 0$$

a. Exprimer, en fonction des kets $|j, m_z\rangle$, les états propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_x, que l'on notera $|j, m_x\rangle$.

b. On considère un système dans l'état normé :

$$|\psi\rangle = \alpha|j=1, m_z=1\rangle + \beta|j=1, m_z=0\rangle + \gamma|j=1, m_z=-1\rangle + \delta|j=0, m_z=0\rangle$$

(*i*) Quelle est la probabilité de trouver $2\hbar^2$ et $\hbar$ si l'on mesure simultanément $\mathbf{J}^2$ et J_x ?

(*ii*) Calculer la valeur moyenne de J_z lorsque le système est dans l'état $|\psi\rangle$, ainsi que les probabilités des différents résultats possibles lors d'une mesure portant sur cette observable seule.

(*iii*) Mêmes questions pour l'observable $\mathbf{J}^2$, puis pour J_x.

(*iv*) On mesure maintenant J_z^2 ; quels sont les résultats possibles, leurs probabilités, leur valeur moyenne ?

3. Soit $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$ le moment cinétique d'un système dont l'espace des états est $\mathscr{E}_\mathbf{r}$. Démontrer les relations de commutation :

$$[L_i, R_j] = i\hbar\,\varepsilon_{ijk}\,R_k$$
$$[L_i, P_j] = i\hbar\,\varepsilon_{ijk}\,P_k$$
$$[L_i, \mathbf{P}^2] = [L_i, \mathbf{R}^2] = [L_i, \mathbf{R}.\mathbf{P}] = 0$$

où L_i, R_j, P_j désignent des composantes quelconques de **L**, **R**, **P** sur un système d'axes orthonormé, et ε_{ijk} est défini par :

$$\varepsilon_{ijk}\begin{cases} = 0 & \text{si deux (ou trois) des indices } i,\ j,\ k \text{ sont égaux} \\ = 1 & \text{si ces indices forment une permutation paire de } x,\ y,\ z \\ = -1 & \text{si la permutation est impaire.} \end{cases}$$

4. Rotation d'une molécule polyatomique

On considère un système constitué de N particules différentes, de positions $\mathbf{R}_1$, ..., $\mathbf{R}_m$, ..., $\mathbf{R}_N$, d'implusions $\mathbf{P}_1$, ..., $\mathbf{P}_m$, ..., $\mathbf{P}_N$. On pose :

$$\mathbf{J} = \sum_m \mathbf{L}_m$$

avec :

$$\mathbf{L}_m = \mathbf{R}_m \times \mathbf{P}_m$$

a. Montrer que l'opérateur **J** satisfait les relations de commutation qui définissent un moment cinétique ; en déduire que, si **V** et **V′** désignent deux vecteurs ordinaires de l'espace à trois dimensions, on a :

$$[\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}\ ,\ \mathbf{J}\cdot\mathbf{V}'] = i\hbar(\mathbf{V}\times\mathbf{V}')\cdot\mathbf{J}$$

b. Calculer les commutateurs de **J** avec les trois composantes de $\mathbf{R}_m$, ainsi qu'avec celles de $\mathbf{P}_m$. Montrer que :

$$[\mathbf{J}\ ,\ \mathbf{R}_m\cdot\mathbf{R}_p] = 0$$

c. Etablir que :

$$[\mathbf{J}\ ,\ \mathbf{J}\cdot\mathbf{R}_m] = 0$$

et en déduire la relation :

$$[\mathbf{J}\cdot\mathbf{R}_m\ ,\ \mathbf{J}\cdot\mathbf{R}_{m'}] = i\hbar(\mathbf{R}_{m'}\times\mathbf{R}_m)\cdot\mathbf{J} = i\hbar\,\mathbf{J}\cdot(\mathbf{R}_{m'}\times\mathbf{R}_m)$$

On pose :

$$\mathbf{W} = \sum_m a_m\mathbf{R}_m$$
$$\mathbf{W}' = \sum_m a'_m\mathbf{R}_m$$

où les coefficients a_m et a'_m sont donnés. Montrer que :

$$[\mathbf{J}\cdot\mathbf{W}, \mathbf{J}\cdot\mathbf{W}'] = -i\hbar(\mathbf{W}\times\mathbf{W}')\cdot\mathbf{J}$$

Conclusion : quelle différence existe-t-il entre les relations de commutation des composantes de **J** sur des axes fixes, et celles relatives aux composantes de **J** sur des axes mobiles liés au système étudié ?

d. On considère une molécule formée par N atomes non alignés dont les distances relatives sont supposées invariables (rotateur rigide). On appelle $\mathbf{J}$ la somme des moments cinétiques des atomes par rapport au centre de masse de la molécule, situé en un point fixe O ; les axes $Oxyz$ constituent un repère orthonormé fixe. Les trois axes principaux d'inertie du système étudié sont désignés par $O\alpha$, $O\beta$ et $O\gamma$, l'ellipsoïde d'inertie étant supposé de révolution autour de $O\gamma$ (rotateur symétrique). L'énergie de rotation de la molécule s'écrit alors :

$$H = \frac{1}{2}\left[\frac{J_\gamma^2}{I_{/\!/}} + \frac{J_\alpha^2 + J_\beta^2}{I_\perp}\right]$$

où J_α, J_β et J_γ sont les composantes de $\mathbf{J}$ sur les vecteurs unitaires $\mathbf{w}_\alpha$, $\mathbf{w}_\beta$ et $\mathbf{w}_\gamma$ des axes mobiles $O\alpha$, $O\beta$, $O\gamma$ liés à la molécule, $I_{/\!/}$ et $I_\perp$ les moments d'inertie correspondants. On admettra que :

$$J_\alpha^2 + J_\beta^2 + J_\gamma^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \mathbf{J}^2$$

(i) Déduire des résultats de *c.* les relations de commutation de J_α, J_β et J_γ.

(ii) On introduit les opérateurs $N_\pm = J_\alpha \pm iJ_\beta$. En reprenant les raisonnements généraux du Chapitre VI, montrer que l'on peut trouver des vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_γ, de valeurs propres $J(J+1)\hbar^2$ et $K\hbar$, avec $K = -J, -J+1, \ldots J-1, J$.

(iii) Exprimer l'hamiltonien H du rotateur en fonction de $\mathbf{J}^2$ et J_γ^2. Calculer ses valeurs propres.

(iv) Montrer que l'on peut trouver des états propres communs à $\mathbf{J}^2$, J_z, J_γ, que l'on notera $|J, M, K\rangle$ [les valeurs propres respectives sont $J(J+1)\hbar^2$, $M\hbar$, $K\hbar$]. Montrer que ces états sont également états propres de H.

(v) Calculer les commutateurs de $J_\pm$ et $N_\pm$ avec $\mathbf{J}^2$, J_z, J_γ. En déduire l'action de $J_\pm$ et $N_\pm$ sur $|J, M, K\rangle$. Montrer que les valeurs propres de H sont au moins $2(2J+1)$ fois dégénérées si $K \neq 0$, $(2J+1)$ fois dégénérées si $K = 0$.

(vi) Tracer le diagramme d'énergie du rotateur rigide (J est entier car $\mathbf{J}$ est une somme de moments cinétiques orbitaux ; *cf.* Chapitre X). Que devient ce diagramme lorsque $I_{/\!/} = I_\perp$ (rotateur sphérique) ?

5. Un système dont l'espace des états est $\mathscr{E}_\mathbf{r}$ a pour fonction d'onde :

$$\psi(x, y, z) = N(x + y + z)\mathrm{e}^{-\mathbf{r}^2/\alpha^2}$$

où α, réel, est donné et N est une constante de normalisation.

a. On mesure sur ce système les observables L_z et $\mathbf{L}^2$; quelle probabilité a-t-on de trouver 0 et $2\hbar^2$? On rappelle que :

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

b. En utilisant également le fait que :

$$Y_1^{\pm 1}(\theta,\, \varphi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\, \sin\theta\, \mathrm{e}^{\pm i\varphi}$$

peut-on prévoir directement les probabilités de tous les résultats possibles des mesures de $\mathbf{L}^2$ et L_z sur le système de fonction d'onde $\psi(x, y, z)$?

6. On considère un système de moment cinétique $l = 1$; une base de son espace des états est constituée par les trois vecteurs propres de L_z : $|+1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$, de valeurs propres respectives $+\hbar$, 0, et $-\hbar$, et tels que :

$$L_{\pm}|m\rangle = \hbar\sqrt{2}\,|m \pm 1\rangle$$
$$L_{+}|1\rangle = L_{-}|-1\rangle = 0$$

Ce système, qui possède un moment quadrupolaire électrique, est plongé dans un gradient de champ électrique, de sorte que son hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{\omega_0}{\hbar}(L_u^2 - L_v^2)$$

où L_u et L_v sont les composantes de $\mathbf{L}$ sur les deux directions Ou et Ov du plan xOz, à 45 degrés de Ox et Oz ; ω_0 est une constante réelle.

a. Ecrire la matrice représentant H dans la base $\{|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$. Quels sont les états stationnaires du système, et leurs énergies ? (ces états seront notés $|E_1\rangle$, $|E_2\rangle$, $|E_3\rangle$, rangés par ordre d'énergies décroissantes).

b. A l'instant $t = 0$, le système est dans l'état :

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+1\rangle - |-1\rangle]$$

Quel est le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ à l'instant t ? A cet instant, on mesure L_z ; quelles sont les probabilités des différents résultats possibles ?

c. Calculer les valeurs moyennes $\langle L_x\rangle(t)$, $\langle L_y\rangle(t)$ et $\langle L_z\rangle(t)$ à l'instant t. Quel est le mouvement effectué par le vecteur $\langle\mathbf{L}\rangle$?

d. On effectue à l'instant t une mesure de L_z^2.

(*i*) Existe-t-il des instants où un seul résultat est possible ?

(*ii*) On suppose que cette mesure a donné le résultat $\hbar^2$. Quel est l'état du système immédiatement après la mesure ? Indiquer, sans calculs, son évolution ultérieure.

7. On considère les rotations dans l'espace habituel à trois dimensions, qu'on désigne par $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\alpha)$, où $\mathbf{u}$ est le vecteur unitaire qui définit l'axe de la rotation et α l'angle de rotation.

a. Montrer que, si M' est le transformé de M dans une rotation d'angle infinitésimale, on a :

$$\mathbf{OM}' = \mathbf{OM} + \varepsilon\mathbf{u} \times \mathbf{OM}$$

b. On représente **OM** par le vecteur-colonne $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$; quelle est alors la matrice associée à $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\varepsilon)$? En déduire les matrices représentant les composantes de l'opérateur $\mathcal{M}$ défini par :

$$\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\varepsilon) = 1 + \varepsilon \mathcal{M}.\mathbf{u}$$

c. Calculer les commutateurs :

$$[\mathcal{M}_x \ , \ \mathcal{M}_y] \quad ; \quad [\mathcal{M}_y \ , \ \mathcal{M}_z] \quad ; \quad [\mathcal{M}_z \ , \ \mathcal{M}_x]$$

Quels sont les analogues quantiques des relations purement géométriques ainsi obtenues ?

d. A partir de la matrice représentant $\mathcal{M}_z$, calculer celle représentant $\mathrm{e}^{\alpha \mathcal{M}_z}$; montrer que $\mathcal{R}_z(\alpha) = \mathrm{e}^{\alpha \mathcal{M}_z}$; quel est l'analogue de cette relation en mécanique quantique ?

8. Dans un problème à trois dimensions, on considère une particule dont le vecteur d'état est $|\psi\rangle$, et la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\psi\rangle$. Soit A une observable qui commute avec $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$, moment cinétique orbital de la particule ; on suppose que A, $\mathbf{L}^2$ et L_z forment un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, et on désigne par $|n, l, m\rangle$ leurs kets propres communs, de valeurs propres respectives a_n (l'indice n étant supposé discret), $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$.

Soit $U(\varphi)$ l'opérateur unitaire défini par :

$$U(\varphi) = \mathrm{e}^{-i\varphi L_z/\hbar}$$

où φ est un paramètre réel sans dimensions. K étant un opérateur quelconque, on désigne par $\tilde{K}$ le transformé de K par l'opérateur unitaire $U(\varphi)$:

$$\tilde{K} = U(\varphi)\, K\, U^\dagger(\varphi)$$

a. On pose $L_+ = L_x + iL_y$, $L_- = L_x - iL_y$. Calculer $\tilde{L}_+|n, l, m\rangle$ et en déduire que L_+ et $\tilde{L}_+$ sont proportionnels ; calculer la constante de proportionnalité. Même question pour L_- et $\tilde{L}_-$.

b. Exprimer $\tilde{L}_x$, $\tilde{L}_y$ et $\tilde{L}_z$ en fonction de L_x, L_y et L_z. Quelle transformation géométrique peut-on associer au passage de $\mathbf{L}$ à $\tilde{\mathbf{L}}$?

c. Calculer les commutateurs $[X \pm iY, L_z]$ et $[Z, L_z]$. En déduire que les kets $(X \pm iY)|n, l, m\rangle$ et $Z|n, l, m\rangle$ sont vecteurs propres de L_z avec des valeurs propres que l'on calculera. Quelle relation doit nécessairement exister entre m et m' pour que l'élément de matrice $\langle n', l', m'|X \pm iY|n, l, m\rangle$ ne soit pas nul ? Même question pour $\langle n', l', m'|Z|n, l, m\rangle$.

d. En comparant les éléments de matrice de $\widetilde{X \pm iY}$ et $\tilde{Z}$ à ceux de $X \pm iY$ et Z, calculer $\tilde{X}$, $\tilde{Y}$, $\tilde{Z}$ en fonction de X, Y, Z. Interprétation géométrique.

9. Soit un système physique de moment cinétique fixé l, d'espace des états $\mathcal{E}_l$ et de vecteur d'état $|\psi\rangle$; son opérateur moment cinétique orbital est désigné par $\mathbf{L}$. On suppose qu'une base de $\mathcal{E}_l$ est constituée par $2l+1$ vecteurs propres $|l, m\rangle$ de L_z $(-l \leq m \leq +l)$, associés aux fonctions d'onde $f(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$. On désigne par $\langle \mathbf{L}\rangle = \langle \psi|\mathbf{L}|\psi\rangle$ la valeur moyenne de $\mathbf{L}$.

a. On commence par supposer que :

$$\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$$

Quels sont, parmi tous les états possibles du système, ceux pour lesquels la somme $(\Delta L_x)^2 + (\Delta L_y)^2 + (\Delta L_z)^2$ est minimale ? Montrer que, pour ces états, l'écart quadratique moyen ΔL_α de la composante de $\mathbf{L}$ sur un axe faisant avec Oz un angle α est donné par :

$$\Delta L_\alpha = \hbar \sqrt{\frac{l}{2}} \sin \alpha$$

b. On suppose maintenant que $\langle \mathbf{L} \rangle$ a une direction quelconque par rapport aux axes $Oxyz$; on désigne par $OXYZ$ un trièdre trirectangle direct dont l'axe OZ a même direction et même sens que $\langle \mathbf{L} \rangle$, l'axe OY étant dans le plan xOy.

(i) Montrer que l'état $|\psi_0\rangle$ du système pour lequel $(\Delta L_x)^2 + (\Delta L_y)^2 + (\Delta L_z)^2$ est minimal est tel que :

$$\begin{aligned} (L_x + iL_y)|\psi_0\rangle &= 0 \\ L_z|\psi_0\rangle &= l\hbar \, |\psi_0\rangle \end{aligned}$$

(ii) Soit θ_0 l'angle entre Oz et OZ, φ_0 l'angle entre Oy et OY ; établir les relations :

$$\begin{aligned} L_X + iL_Y &= \cos^2 \frac{\theta_0}{2} \, \mathrm{e}^{-i\varphi_0} L_+ - \sin^2 \frac{\theta_0}{2} \, \mathrm{e}^{i\varphi_0} L_- - \sin\theta_0 \, L_z \\ L_z &= \sin\frac{\theta_0}{2} \cos\frac{\theta_0}{2} \, \mathrm{e}^{-i\varphi_0} L_+ + \sin\frac{\theta_0}{2} \cos\frac{\theta_0}{2} \, \mathrm{e}^{i\varphi_0} L_- + \cos\theta_0 \, L_z \end{aligned}$$

En déduire que, si l'on pose :

$$|\psi_0\rangle = \sum_m d_m |l, m\rangle$$

on a :

$$d_m = \mathrm{tg}\frac{\theta_0}{2} \mathrm{e}^{i\varphi_0} \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}} d_{m+1}$$

Exprimer d_m en fonction de d_l, θ_0, φ_0 et l.

(iii) Pour calculer d_l, montrer que la fonction d'onde associée à $|\psi_0\rangle$ est $\psi_0(X, Y, Z) = c_l \, \dfrac{(X + iY)^l}{r^l} \, f(r)$ [où c_l est déterminé par la relation (D-20) du Chapitre VI], celle associée à $|l, \, l\rangle$ étant $c_l \dfrac{(x+iy)^l}{r^l} f(r)$. En remplaçant, dans cette expression de $\psi_0(X, Y, Z)$, les variables X, Y et Z par leurs valeurs en fonction de x, y, et z, en déduire l'expression de d_l et l'égalité :

$$d_m = \left(\sin\frac{\theta_0}{2}\right)^{l-m} \left(\cos\frac{\theta_0}{2}\right)^{l+m} \mathrm{e}^{-im\varphi_0} \sqrt{\frac{(2l)!}{(l+m)!(l-m)!}}$$

(*iv*) Le système étant dans l'état $|\psi_0\rangle$, on mesure L_z. Quelles sont les probabilités des différents résultats possibles ? Quel est le résultat le plus probable ? Montrer que, si l est très supérieur à 1, on trouve des résultats qui correspondent bien à la limite classique.

10. Soit **J** l'opérateur moment cinétique d'un système physique quelconque, de vecteur d'état $|\psi\rangle$.

a. Peut-on trouver des états du système pour lesquels les écarts quadratiques ΔJ_x, ΔJ_y et ΔJ_z sont simultanément nuls ?

b. Etablir la relation :

$$\Delta J_x.\Delta J_y \geq \frac{\hbar}{2}|\langle J_z\rangle|$$

ainsi que celles obtenues par permutation circulaire de x, y et z.

Soit $\langle \mathbf{J}\rangle$ la valeur moyenne du moment cinétique du système. On suppose que les axes $Oxyz$ sont choisis de sorte que $\langle J_x\rangle = \langle J_y\rangle = 0$. Montrer que :

$$(\Delta J_x)^2 + (\Delta J_y)^2 \geq \hbar|\langle J_z\rangle|$$

c. Montrer que les deux inégalités établies dans la question *b.* se réduisent simultanément à des égalités si et seulement si $J_+|\psi\rangle = 0$ ou $J_-|\psi\rangle = 0$.

d. Le système considéré est une particule sans spin pour laquelle $\mathbf{J} = \mathbf{L} = \mathbf{R}\times\mathbf{P}$. Montrer qu'on ne peut avoir à la fois $\Delta L_x.\Delta L_y = -\frac{\hbar}{2}|\langle L_z\rangle|$ et $(\Delta L_x)^2 + (\Delta L_y)^2 = \hbar|\langle L_z\rangle|$ que lorsque la fonction d'onde du système est de la forme :

$$\psi(r,\theta,\varphi) = F(r, \sin\theta\, \mathrm{e}^{\pm i\varphi})$$

11. On considère un oscillateur harmonique à trois dimensions, dont le vecteur d'état $|\psi\rangle$ est :

$$|\psi\rangle = |\alpha_x\rangle \otimes |\alpha_y\rangle \otimes |\alpha_z\rangle$$

où $|\alpha_x\rangle$, $|\alpha_y\rangle$ et $|\alpha_z\rangle$ sont des états quasi classiques (*cf.* Complément $\mathrm{G_V}$) pour des oscillateurs harmoniques à une dimension se déplaçant respectivement le long de Ox, Oy et Oz. Soit $\mathbf{L} = \mathbf{R}\times\mathbf{P}$ le moment cinétique orbital de l'oscillateur à trois dimensions.

a. Etablir les relations :

$$\langle L_z\rangle = i\hbar\left(\alpha_x\alpha_y^* - \alpha_x^*\alpha_y\right)$$
$$\Delta L_z = \hbar\sqrt{|\alpha_x|^2 + |\alpha_y|^2}$$

ainsi que les relations analogues pour les composantes de **L** sur Ox et Oy.

b. On suppose maintenant que :

$$\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0 \quad , \qquad \langle L_z \rangle = \lambda\hbar > 0$$

En déduire que α_z est nécessairement nul. On fixe alors la valeur de λ, et on cherche à minimiser $\Delta L_x + \Delta L_y$; montrer qu'on est conduit à choisir :

$$\alpha_x = -i\alpha_y = \sqrt{\frac{\lambda}{2}}\mathrm{e}^{i\varphi_0}$$

(où φ_0 est un nombre réel quelconque). Les expressions $\Delta L_x.\Delta L_y$ et $(\Delta L_x)^2 + (\Delta L_y)^2$ ont-elles dans ce cas les valeurs minimales compatibles avec les inégalités obtenues dans la question *b.* de l'exercice précédent ?

c. Montrer que l'état d'un système pour lequel les conditions précédentes sont réalisées est nécessairement de la forme :

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k(\alpha_d)|\chi_{n_d=k,\, n_g=0,\, n_z=0}\rangle$$

avec :

$$|\chi_{n_d=k,\, n_g=0,\, n_z=0}\rangle = \frac{\left(a_x^\dagger + ia_y^\dagger\right)^k}{\sqrt{2^k k!}}\,|\varphi_{n_x=0,\, n_y=0,\, n_z=0}\rangle$$

$$c_k(\alpha) = \frac{\alpha^k}{\sqrt{k!}}\,\mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2} \quad ; \qquad \alpha_d = \mathrm{e}^{i\varphi_0}\sqrt{\lambda}$$

(on pourra s'appuyer sur les résultats du Complément G_V et de ceux du § 4 du Complément D_{VI}). Montrer que la dépendance angulaire de $|\chi_{n_d=k,\, n_g=0,\, n_z=0}\rangle$ est $(\sin\theta\,\mathrm{e}^{i\varphi})^k$.
On mesure $\mathbf{L}^2$ sur un système dans l'état $|\psi\rangle$; montrer que les probabilités des différents résultats possibles sont données par une loi de Poisson. A quels résultats peut conduire une mesure de L_z consécutive à une mesure de $\mathbf{L}^2$ ayant donné $l(l+1)\hbar^2$?

Exercice 4 :

Référence : Landau et Lifshitz (1.19), § 101 ; Ter Haar (1.23), §§ 8.13 et 8.14.

Chapitre VII

Particule dans un potentiel central. Atome d'hydrogène

Au cours de ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés quantiques d'une particule plongée dans un potentiel central [c'est-à-dire un potentiel $V(r)$ ne dépendant que de la distance r à l'origine des coordonnées]. Il s'agit là d'un problème étroitement lié à l'étude du moment cinétique que nous avons présentée dans le chapitre précédent. En effet, le fait que $V(r)$ soit invariant dans une rotation quelconque autour de l'origine des coordonnées entraîne, comme nous allons le voir dans le § A, que l'hamiltonien H de la particule commute avec les trois composantes de l'opérateur moment cinétique orbital $\mathbf{L}$. La recherche des fonctions propres et valeurs propres de H est alors considérablement simplifiée car on peut imposer à ces fonctions d'être également fonctions propres de $\mathbf{L}^2$ et L_z, ce qui détermine immédiatement leur dépendance angulaire ; cette dernière étant connue, l'équation aux valeurs propres de H peut être remplacée par une équation différentielle où intervient la seule variable r.

L'intérêt physique considérable qui est attaché à ce problème découle d'une propriété importante qui sera établie au § B : lorsqu'on étudie un système de deux

particules dont l'interaction mutuelle est décrite par une énergie potentielle ne dépendant que de leur position relative, on peut se ramener à un problème plus simple, où intervient une seule particule fictive ; de plus, lorsque le potentiel d'interaction entre les deux particules dépend seulement de leur distance, la particule fictive évolue sous l'influence d'un potentiel central. On comprend donc pourquoi le problème abordé dans ce chapitre est très général : en fait, il se pose chaque fois qu'on s'intéresse en mécanique quantique au comportement d'un système isolé constitué par deux particules qui interagissent entre elles.

Dans le § C, nous appliquerons les méthodes générales développées précédemment à un cas particulier : celui où le potentiel $V(r)$ est coulombien. L'atome d'hydrogène, constitué d'un électron et d'un proton exerçant l'un sur l'autre une attraction électrostatique, fournit l'exemple le plus simple d'un système de ce type. Ce n'est d'ailleurs pas le seul : en plus des isotopes de l'hydrogène (deutérium, tritium), on peut citer les ions hydrogénoïdes, c'est-à-dire les systèmes composés d'un seul électron et d'un noyau, tels que les ions He^+, Li^{++}, etc. (d'autres exemples sont donnés dans le Complément A_{VII}). Pour ces systèmes, nous calculerons explicitement les énergies des états liés et les fonctions d'onde correspondantes. Rappelons d'ailleurs qu'historiquement, la mécanique quantique a été introduite pour rendre compte des propriétés des atomes (et notamment du plus simple d'entre eux, l'hydrogène), inexplicables par la mécanique classique. Le remarquable accord entre les prévisions théoriques et les observations expérimentales constitue l'un des succès les plus spectaculaires de cette branche de la physique ; signalons enfin que les résultats exacts relatifs à l'atome d'hydrogène servent de point de départ pour tous les calculs approchés concernant les atomes plus complexes (à plusieurs électrons).

A. Etats stationnaires d'une particule dans un potentiel central

Nous considérons dans ce paragraphe une particule (sans spin) de masse μ, soumise à une force centrale dérivant du potentiel $V(r)$ (nous prenons le centre de forces comme origine des coordonnées).

A-1. Position du problème

A-1-a. Quelques rappels de mécanique classique

La force à laquelle est soumise la particule classique située au point M (avec $\mathbf{OM} = \mathbf{r}$) est égale à :

$$\mathbf{F} = -\boldsymbol{\nabla} V(r) = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\frac{\mathbf{r}}{r} \tag{A-1}$$

$\mathbf{F}$ est donc constamment dirigée vers O et a par suite un moment nul par rapport à ce point. Si :

$$\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{A-2}$$

est le moment cinétique de la particule par rapport à O, le théorème du moment cinétique implique alors que :

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mathcal{L}}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{0} \tag{A-3}$$

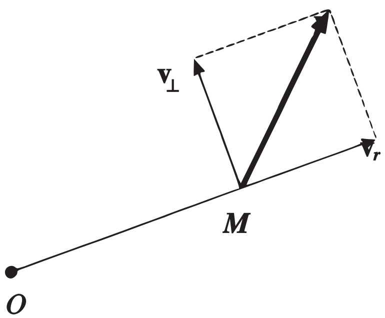


FIGURE *1 – Composantes radiale* $\mathbf{v}_r$ *et orthoradiale* $\mathbf{v}_\perp$ *de la vitesse d'une particule.*

$\boldsymbol{\mathcal{L}}$ est donc une *constante du mouvement* et la trajectoire de la particule est alors forcément située dans le plan passant par O et perpendiculaire à $\boldsymbol{\mathcal{L}}$.

Considérons alors (Fig. 1) la position (caractérisée par $\mathbf{OM} = \mathbf{r}$) et la vitesse $\mathbf{v}$ de la particule à l'instant t. Les deux vecteurs $\mathbf{r}$ et $\mathbf{v}$ sont situés dans le plan de la trajectoire, et l'on peut décomposer la vitesse $\mathbf{v}$ suivant l'axe défini par $\mathbf{r}$ (composante radiale $\mathbf{v}_r$) et l'axe perpendiculaire (composante orthoradiale $\mathbf{v}_\perp$). La vitesse radiale, mesure algébrique de $\mathbf{v}_r$ sur l'axe radial, est la dérivée par rapport au temps de la distance de la particule au point O :

$$v_r = \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} \tag{A-4}$$

Quant à la vitesse orthoradiale, on peut l'exprimer en fonction de r et du moment cinétique $\boldsymbol{\mathcal{L}}$. En effet, comme :

$$|\mathbf{r} \times \mathbf{v}| = r|\mathbf{v}_\perp| \tag{A-5}$$

le module du moment cinétique $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ vaut :

$$|\boldsymbol{\mathcal{L}}| = |\mathbf{r} \times \mu\mathbf{v}| = \mu r|\mathbf{v}_\perp| \tag{A-6}$$

L'énergie totale de la particule :

$$E = \frac{1}{2}\mu\mathbf{v}^2 + V(r) = \frac{1}{2}\mu\mathbf{v}_r^2 + \frac{1}{2}\mu\mathbf{v}_\perp^2 + V(r) \tag{A-7}$$

s'écrit alors :

$$E = \frac{1}{2}\mu\mathbf{v}_r^2 + \frac{\boldsymbol{\mathcal{L}}^2}{2\mu\, r^2} + V(r) \tag{A-8}$$

La fonction de Hamilton du système est donc :

$$\mathcal{H} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\boldsymbol{\mathcal{L}}^2}{2\mu\, r^2} + V(r) \tag{A-9}$$

où :

$$p_r = \mu\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} \tag{A-10}$$

est le moment conjugué de r, et $\boldsymbol{\mathcal{L}}^2$ doit être exprimé en fonction des variables r, θ, φ et de leurs moments conjugués p_r, p_θ, p_φ. En fait, on trouve (*cf.* Appendice III, § 4-a) :

$$\boldsymbol{\mathcal{L}}^2 = p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}\, p_\varphi^2 \tag{A-11}$$

Dans l'expression (A-9), l'énergie cinétique a été décomposée en deux termes : d'une part l'énergie cinétique radiale, d'autre part l'énergie cinétique de rotation autour de O. L'intérêt de cette décomposition est le suivant : comme $V(r)$ est indépendant de θ et φ dans le cas qui nous occupe, les variables angulaires et leurs moments conjugués n'apparaissent que dans le terme en $\boldsymbol{\mathcal{L}}^2$; en fait, lorsqu'on s'intéresse à l'évolution de r, on peut utiliser le fait que $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ est une constante du mouvement et remplacer $\boldsymbol{\mathcal{L}}^2$ par une constante dans l'expression (A-9). L'hamiltonien $\mathcal{H}$ apparaît alors comme une fonction des seules variables radiales r et p_r ($\boldsymbol{\mathcal{L}}^2$ jouant le rôle d'un paramètre), et l'on aboutit à une équation différentielle portant sur la seule variable r :

$$\frac{\mathrm{d}p_r}{\mathrm{d}t} = \mu\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial r} \tag{A-12a}$$

soit :

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\boldsymbol{\mathcal{L}}^2}{\mu\, \boldsymbol{r}^3} - \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} \tag{A-12b}$$

Tout se passe comme si l'on avait affaire à un problème à une dimension (où r varie seulement entre 0 et $+\infty$) dans lequel une particule de masse μ serait soumise au “potentiel effectif” :

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\boldsymbol{\mathcal{L}}^2}{2\mu\, r^2} \tag{A-13}$$

Nous allons voir que la situation est analogue en mécanique quantique.

A-1-b. Hamiltonien quantique

En mécanique quantique, on cherche à résoudre l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien H, observable associée à l'énergie totale. Cette équation s'écrit en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r)\right]\varphi(\mathbf{r}) = E\,\varphi(\mathbf{r}) \tag{A-14}$$

Comme le potentiel V ne dépend que de la distance r de la particule à l'origine, ce sont les coordonnées sphériques (*cf.* § D-1-a du Chapitre VI) qui sont le mieux adaptées au problème. On exprime donc le laplacien Δ en coordonnées sphériques [1] :

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\,\theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg}\theta}\frac{\partial}{\partial\,\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\,\varphi^2}\right) \tag{A-15}$$

1. L'expression (A-15) ne donne le laplacien que pour r non nul. Ceci est dû au passage en coordonnées sphériques qui privilégie l'origine des coordonnées : on voit d'ailleurs que l'expression (A-15) n'est pas définie en $r = 0$.

et l'on cherche les fonctions propres $\varphi(\mathbf{r})$ comme fonctions des variables r, θ, φ.

Il suffit alors de comparer l'expression (A-15) à celle de l'opérateur $\mathbf{L}^2$ [formule (D-6a) du Chapitre VI] pour voir que l'hamiltonien quantique H peut être mis sous une forme tout à fait analogue à (A-9) :

$$\boxed{H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{2\mu\, r^2}\mathbf{L}^2 + V(r)} \tag{A-16}$$

La dépendance angulaire de l'hamiltonien est tout entière contenue dans le terme $\mathbf{L}^2$, qui est ici un opérateur. On pourrait d'ailleurs parfaire l'analogie en définissant un opérateur $P_{\mathbf{r}}$ qui permet d'écrire le premier terme de (A-16) comme en (A-9).

Nous allons maintenant montrer comment on peut résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{2\mu\, r^2}\mathbf{L}^2 + V(r)\right]\varphi(r,\theta,\varphi) = E\,\varphi(r,\theta,\varphi) \tag{A-17}$$

A-2. Séparation des variables

A-2-a. Dépendance angulaire des fonctions propres

Nous savons [*cf.* formules (D-5) du Chapitre VI] que les trois composantes de l'opérateur moment cinétique $\mathbf{L}$ n'agissent que sur les variables angulaires θ et φ ; elles commutent par conséquent avec tout opérateur n'agissant que sur la dépendance en r. D'autre part, elles commutent avec $\mathbf{L}^2$. Donc, d'après l'expression (A-16) de l'hamiltonien, *les trois composantes de* $\mathbf{L}$ *sont des constantes du mouvement*[2] au sens de la mécanique quantique :

$$[H, \mathbf{L}] = \mathbf{0} \tag{A-18}$$

Evidemment, H commute aussi avec $\mathbf{L}^2$.

Bien que nous disposions de quatre constantes du mouvement (L_x, L_y, L_z ainsi que $\mathbf{L}^2$), nous ne pouvons pas les utiliser toutes quatre pour résoudre l'équation (A-17), car elles ne commutent pas entre elles ; nous nous servirons seulement de $\mathbf{L}^2$ et L_z. Puisque les trois observables H, $\mathbf{L}^2$ et L_z commutent, on peut chercher une base de l'espace des états $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ de la particule constituée de fonctions propres communes à ces trois observables. On peut donc, sans restreindre la généralité du problème posé au § 1 ci-dessus, imposer aux fonctions $\varphi(r,\theta,\varphi)$ qui sont solutions de l'équation (A-17) d'être également fonctions propres de $\mathbf{L}^2$ et L_z ; on cherche alors à résoudre le système d'équations différentielles :

$$H\varphi(\mathbf{r}) = E\,\varphi(\mathbf{r}) \tag{A-19a}$$

$$\mathbf{L}^2\varphi(\mathbf{r}) = l(l+1)\hbar^2\,\varphi(\mathbf{r}) \tag{A-19b}$$

$$L_z\varphi(\mathbf{r}) = m\hbar\,\varphi(\mathbf{r}) \tag{A-19c}$$

2. L'égalité (A-18) exprime que H est un opérateur scalaire vis-à-vis des rotations autour du point O (voir Complément B_{VI}). Ceci est dû au fait que l'énergie potentielle est invariante par rotation autour de O.

Mais nous connaissons déjà la forme générale des fonctions propres communes à $\mathbf{L}^2$ et L_z (Chap. VI, § D-1) : les solutions $\varphi(\mathbf{r})$ des équations (A-19), correspondant à des valeurs de l et m fixées, sont forcément des produits d'une fonction de r seul par l'harmonique sphérique $Y_l^m(\theta, \varphi)$:

$$\varphi(\mathbf{r}) = R(r)\, Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{A-20}$$

Quelle que soit la fonction radiale $R(r)$, $\varphi(\mathbf{r})$ est solution des équations (A-19b) et (A-19c). Le seul problème qui reste à résoudre est donc de déterminer $R(r)$ pour que $\varphi(\mathbf{r})$ soit aussi fonction propre de H [équation (A-19a)].

A-2-b. Equation radiale

Reportons alors les expressions (A-16) et (A-20) dans l'équation (A-19a). Comme $\varphi(\mathbf{r})$ est fonction propre de $\mathbf{L}^2$ avec la valeur propre $l(l+1)\hbar^2$, on voit que $Y_l^m(\theta, \varphi)$ se met en facteur dans chacun des deux membres ; après simplification, on obtient l'équation radiale :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu\, r^2} + V(r)\right] R(r) = E\, R(r) \tag{A-21}$$

En fait, une solution de (A-21), reportée dans (A-20), ne donne pas nécessairement une solution de l'équation aux valeurs propres (A-14) de l'hamiltonien. En effet, nous avons déjà signalé (*cf.* note 1) que l'expression (A-15) du laplacien n'est pas forcément valable en $r = 0$. Il faudra donc s'assurer que le comportement à l'origine des solutions $R(r)$ de (A-21) est suffisamment régulier pour que (A-20) soit effectivement une solution de (A-14).

La résolution de l'équation aux dérivées partielles (A-17), portant sur les trois variables r, θ, φ, a été ainsi ramenée à celle d'une équation différentielle qui fait intervenir la seule variable r, mais dépend d'un paramètre l : on cherche les valeurs et fonctions propres d'un opérateur H_l différent pour chaque valeur de l.

En d'autres termes, on considère séparément, dans l'espace des états $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, les sous-espaces $\mathcal{E}(l, m)$ correspondant à des valeurs de l et m fixées [*cf.* Chap. VI, § C-3-a), et l'on étudie l'équation aux valeurs propres de H dans chacun de ces sous-espaces (ce qui est possible parce que H commute avec $\mathbf{L}^2$ et L_z). L'équation à résoudre dépend de l, mais pas de m ; elle est donc la même dans les $(2l+1)$ sous-espaces $\mathcal{E}(l, m)$ associés à une valeur donnée de l. Nous noterons $E_{k,l}$ les valeurs propres de H_l c'est-à-dire les valeurs propres de l'hamiltonien H à l'intérieur d'un sous-espace $\mathcal{E}(l, m)$ déterminé : l'indice k, qui peut être discret ou continu, permet de repérer les différentes valeurs propres associées à la même valeur de l. Pour ce qui est des fonctions propres de H_l, nous les affecterons des deux mêmes indices que les valeurs propres : $R_{k,l}(r)$. Il n'est pas évident que ceci soit suffisant : il pourrait exister plusieurs fonctions radiales qui soient fonctions propres du même opérateur H_l avec la même valeur propre $E_{k,l}$; nous verrons au § A-3-b qu'il n'en est rien, et que par conséquent les deux indices k et l suffisent à caractériser les différentes fonctions radiales. Nous réécrivons donc l'équation (A-21) sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}\, r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu\, r^2} + V(r)\right] R_{k,l}(r) = E_{k,l}\, R_{k,l}(r) \tag{A-22}$$

On peut simplifier l'opérateur différentiel à étudier en changeant de fonction. Posons en effet :

$$R_{k,l}(r) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r) \tag{A-23}$$

En multipliant les deux membres de (A-22) par r, on obtient pour $u_{k,l}(r)$ l'équation différentielle suivante :

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu\, r^2} + V(r)\right] u_{k,l}(r) = E_{k,l}\, u_{k,l}(r)} \tag{A-24}$$

Cette équation est très analogue à celle que l'on aurait à résoudre si, dans un problème à *une dimension*, une particule de masse μ était assujettie à se déplacer dans un *potentiel effectif* $V_{\text{eff}}(r)$ tel que :

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu\, r^2} \tag{A-25}$$

Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que la variable r ne peut prendre que des valeurs réelles *positives ou nulles*. Le terme $l(l+1)\hbar^2/2\mu r^2$ qui s'ajoute au potentiel $V(r)$ est toujours positif ou nul ; la force correspondante (égale à l'opposé du gradient de ce terme) tend toujours à éloigner la particule du centre de forces O ; c'est pourquoi l'on appelle ce terme le *potentiel centrifuge* (ou barrière centrifuge). La Figure 2 représente l'allure du potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$, pour différentes valeurs de l, dans le cas où le potentiel $V(r)$ est de type coulombien et attractif $[V(r) = -e^2/r]$: pour $l \geq 1$, la présence du terme centrifuge, qui domine pour les faibles valeurs de r, a pour effet de le rendre répulsif aux courtes distances.

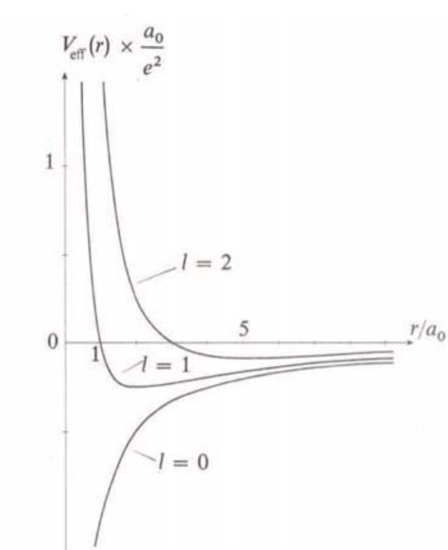


FIGURE 2 – *Allure du potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ pour les premières valeurs de l dans le cas où $V(r) = -e^2/r$. Lorsque $l = 0$, $V_{\text{eff}}(r)$ est simplement égal à $V(r)$; lorsque l prend les valeurs 1, 2, etc., $V_{\text{eff}}(r)$ est obtenu en ajoutant à $V(r)$ le potentiel centrifuge $l(l+1)\hbar^2/2\mu\, r^2$, qui tend vers $+\infty$ lorsque r tend vers zéro.*

A-2-c. Comportement à l'origine des solutions de l'équation radiale

Nous avons déjà signalé plus haut qu'il est nécessaire d'examiner le comportement à l'origine des solutions $R(r)$ de l'équation radiale (A-21) pour savoir si elles sont effectivement solutions de (A-14).

Nous allons faire l'hypothèse que, pour r tendant vers zéro, le potentiel $V(r)$ reste fini, ou au moins ne tend pas vers l'infini plus rapidement que $1/r$ (cette hypothèse est vérifiée dans la plupart des cas que l'on rencontre en physique, et notamment dans le cas du potentiel coulombien que nous étudions au § C). Considérons alors une solution de (A-22) et supposons qu'elle se comporte à l'origine comme r^s :

$$R_{k,l}(r) \underset{r\to 0}{\sim} C\, r^s \tag{A-26}$$

En reportant (A-26) dans (A-22), et en égalant à zéro le coefficient du terme dominant, on obtient l'équation :

$$-s(s+1) + l(l+1) = 0 \tag{A-27}$$

et, par suite :

$$\begin{cases} \text{soit} \quad s = l & \text{(A-28a)} \\ \text{soit} \quad s = -(l+1) & \text{(A-28b)} \end{cases}$$

Pour une valeur donnée de $E_{k,l}$, on peut donc trouver deux solutions linéairement indépendantes de l'équation du second ordre (A-22) qui se comportent respectivement à l'origine comme r^l et $1/r^{l+1}$. Toute solution en $1/r^{l+1}$ doit être rejetée : on peut en effet montrer que $\dfrac{1}{r^{l+1}}Y_l^m(\theta,\varphi)$ n'est pas solution, en $r=0$, de l'équation aux valeurs propres (A-14)[3]. On en déduit que les solutions acceptables de (A-24) s'annulent à l'origine quel que soit l, puisque :

$$u_{k,l}(r) \underset{r\to 0}{\sim} C\, r^{l+1} \tag{A-29}$$

Par conséquent, il faut adjoindre à l'équation (A-24) la condition :

$$\boxed{u_{k,l}(0) = 0} \tag{A-30}$$

Remarque:

Dans l'équation (A-24), r, distance de la particule à l'origine, varie seulement entre 0 et $+\infty$. On peut cependant, grâce à la condition (A-30), considérer qu'on a effectivement un problème à une dimension, où la particule peut en principe se déplacer sur tout un axe, mais où le potentiel effectif est infini pour toutes les valeurs négatives de la variable. Nous savons en effet que, dans un tel cas, la fonction d'onde doit être identiquement nulle sur le demi-axe négatif ; la condition (A-30) assure la continuité de la fonction d'onde en $r=0$.

3. Ceci est dû au fait que le laplacien de $\dfrac{1}{r^{l+1}}Y_l^m(\theta,\varphi)$ fait intervenir des dérivées $l$èmes de $\delta(\mathbf{r})$ (*cf.* Appendice II, fin du § 4).

A-3. Etats stationnaires

A-3-a. Nombres quantiques

Nous pouvons résumer les résultats du § 2 de la façon suivante : le fait que le potentiel $V(r)$ soit indépendant de θ et φ permet :

(i) d'imposer aux fonctions propres de H d'*être simultanément fonctions propres de* $\mathbf{L}^2$ *et* L_z*, ce qui fixe leur dépendance angulaire* :

$$\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = R_{k,l}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{A-31}$$

(ii) *de remplacer l'équation aux valeurs propres de* H*, équation aux dérivées partielles en=* r*,* θ*,* φ*, par une équation différentielle portant sur la seule variable* r et dépendant d'un paramètre l [équation (A-24)], assortie de la condition (A-30).

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux que nous avons rappelés au § 1-a ; ils en sont l'analogue quantique.

Les fonctions $\varphi_{k,l,m}(r,\theta,\varphi)$ doivent en principe être de carré sommable, c'est-à-dire normalisables :

$$\int |\varphi_{k,l,m}(r,\theta,\varphi)|^2\, r^2\, \mathrm{d}r\, \mathrm{d}\Omega = 1 \tag{A-32}$$

Leur forme (A-31) permet de séparer intégration radiale et intégrations angulaires :

$$\int |\varphi_{k,l,m}(r,\theta,\varphi)|^2\, r^2\, \mathrm{d}r\, \mathrm{d}\Omega = \int_0^\infty r^2\, \mathrm{d}r\, |R_{k,l}(r)|^2 \int \mathrm{d}\Omega\, |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 \tag{A-33}$$

Mais les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta,\varphi)$ sont normées en tant que fonctions de θ et φ ; la condition (A-32) se réduit donc à :

$$\int_0^\infty r^2\, \mathrm{d}r\, |R_{k,l}(r)|^2 = \int_0^\infty \mathrm{d}r\, |u_{k,l}(r)|^2 = 1 \tag{A-34}$$

En réalité, nous savons qu'il est souvent commode d'accepter des fonctions propres de l'hamiltonien qui ne sont pas de carré sommable : si le spectre de H présente une partie continue, on imposera seulement aux fonctions propres correspondantes d'être orthonormées au sens large, c'est-à-dire de vérifier une condition de la forme :

$$\int_0^\infty r^2\, \mathrm{d}r\, R^*_{k',l}(r)\, R_{k,l}(r) = \int_0^\infty \mathrm{d}r\; u^*_{k',l}(r)\, u_{k,l}(r) = \delta(k'-k) \tag{A-35}$$

k étant un indice continu.

Dans (A-34) et (A-35), les intégrales sont convergentes à leur borne inférieure $r = 0$ [condition (A-30)]. Ceci est satisfaisant physiquement car la probabilité de présence de la particule dans un volume quelconque de dimension finie est ainsi toujours finie. C'est donc uniquement à cause du comportement des fonctions d'onde pour $r \longrightarrow \infty$ que, dans le cas du spectre continu, les intégrales de normalisation (A-35) divergent si $k = k'$.

Finalement, les fonctions propres de l'hamiltonien H d'une particule plongée dans un potentiel central $V(r)$ dépendent d'au moins trois indices [formule (A-31)] : $\varphi_{k,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{k,l}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi)$ est simultanément fonction propre de H,

$\mathbf{L}^2$ et L_z avec les valeurs propres respectives $E_{k,l}$, $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$; k est appelé le nombre quantique *radial*, l le nombre quantique *azimutal* et m le nombre quantique *magnétique*. La partie radiale $R_{k,l}(r) = \frac{1}{r}u_{k,l}(r)$ de la fonction propre et la valeur propre $E_{k,l}$ de H sont indépendantes du nombre quantique magnétique et sont données par l'équation radiale (A-24). La partie angulaire de la fonction propre ne dépend que de l et de m et non de k ; elle est la même quelle que soit la forme du potentiel $V(r)$.

A-3-b. Dégénérescence des niveaux d'énergie

Etudions enfin la dégénérescence des niveaux d'énergie, c'est-à-dire des valeurs propres de l'hamiltonien H. Les $(2l+1)$ fonctions $\varphi_{k,l,m}(r,\theta,\varphi)$ avec k et l fixés et m variant de $-l$ à $+l$ sont fonctions propres de H avec la même valeur propre $E_{k,l}$ [ces $(2l+1)$ fonctions sont bien sûr orthogonales entre elles, puisqu'elles correspondent à des valeurs propres différentes de L_z]. Le niveau $E_{k,l}$ est donc au moins $(2l+1)$ fois dégénéré. Cette dégénérescence, qui existe quel que soit le potentiel $V(r)$, est appelée *dégénérescence essentielle*[4] : elle est due au fait que l'hamiltonien H contient $\mathbf{L}^2$ mais non L_z, ce qui entraîne que m n'apparaît pas dans l'équation radiale. Il peut arriver en outre qu'une des valeurs propres $E_{k,l}$ de l'équation radiale correspondant à une valeur donnée de l coïncide avec une valeur propre $E_{k',l'}$ associée à une autre équation radiale, caractérisée par $l' \neq l$. De telles coïncidences ne se produisent que pour certains potentiels $V(r)$ particuliers, et les dégénérescences qu'elles entraînent sont qualifiées d'*accidentelles* (nous verrons au § C que les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène présentent des dégénérescences accidentelles).

Il nous reste à montrer que, pour une valeur fixée de l, l'équation radiale admet au plus une solution acceptable physiquement pour chaque valeur propre $E_{k,l}$. Ceci résulte en fait de la condition (A-30). En effet, l'équation radiale, étant une équation différentielle du second ordre, possède a priori deux solutions linéairement indépendantes pour chaque valeur de $E_{k,l}$; la condition (A-30) éliminant l'une d'entre elles, il y a au plus une solution acceptable pour chaque valeur de $E_{k,l}$. D'autre part, il faut aussi se préoccuper du comportement des solutions pour r tendant vers l'infini ; si $V(r) \longrightarrow 0$ quand $r \longrightarrow \infty$, les valeurs négatives de $E_{k,l}$ pour lesquelles la solution que nous venons de sélectionner est acceptable aussi à l'infini (c'est-à-dire bornée) forment un ensemble discret (voir l'exemple du § C ci-dessous et le Complément $\mathrm{B_{VII}}$).

Il résulte des considérations précédentes que H, $\mathbf{L}^2$ et L_z *constituent un E.C.O.C*[5]. En effet, si l'on se fixe leurs trois valeurs propres $E_{k,l}$, $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$, il leur correspond une seule fonction $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$: la valeur propre de $\mathbf{L}^2$ indique quelle est l'équation qui donne la fonction radiale ; la valeur propre de H fixe alors de façon unique, nous venons de le voir, cette fonction radiale $R_{k,l}(r)$; enfin, il existe une seule harmonique sphérique $Y_l^m(\theta,\varphi)$ pour l et m donnés.

4. Cette dégénérescence essentielle apparaît en fait toutes les fois que l'hamiltonien est invariant par rotation (*cf.* Complément $\mathrm{B_{VI}}$). C'est pourquoi on la rencontre dans de nombreux problèmes physiques.

5. En réalité, nous n'avons pas démontré que ces opérateurs sont des observables, c'est-à-dire que l'ensemble des $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ forme une base dans l'espace des états $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$.

B. Mouvement du centre de masse et mouvement relatif pour un système de deux particules en interaction

Considérons un système de deux particules sans spin, de masses respectives m_1 et m_2, et dont les positions sont repérées par $\mathbf{r}_1$, et $\mathbf{r}_2$. Supposons que les forces qui s'exerçent sur ces particules dérivent d'une *énergie potentielle* $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ *dépendant seulement de* $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Il suffit pour cela qu'il n'y ait pas de forces d'origine extérieure au système (c'est-à-dire que ce système soit isolé), et que les interactions mutuelles des deux particules dérivent d'un potentiel : ce potentiel ne peut alors dépendre que de $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, puisque seule peut intervenir la position relative des deux particules. Nous allons montrer que l'étude d'un tel système peut être ramenée à celle d'une particule unique plongée dans le potentiel $V(\mathbf{r})$.

B-1. Mouvement du centre de masse et mouvement relatif en mécanique classique

En mécanique classique, le système des deux particules est décrit par le lagrangien (*cf.* Appendice III) :

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}_1, \dot{\mathbf{r}}_1; \mathbf{r}_2, \dot{\mathbf{r}}_2) = T - V = \frac{1}{2} m_1 \dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\mathbf{r}}_2^2 - V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \tag{B-1}$$

et les moments conjugués des six coordonnées des deux particules sont les composantes des quantités de mouvement :

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1 &= m_1 \dot{\mathbf{r}}_1 \\ \mathbf{p}_2 &= m_2 \dot{\mathbf{r}}_2 \end{aligned} \tag{B-2}$$

L'étude du mouvement des deux particules se simplifie si, à la place des positions $\mathbf{r}_i$, on introduit les trois *coordonnées du centre de masse* (ou centre de gravité) :

$$\mathbf{r}_G = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \tag{B-3}$$

et les trois *coordonnées relatives*[6] :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \tag{B-4}$$

Les formules (B-3) et (B-4) s'inversent immédiatement en donnant :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \mathbf{r}_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \\ \mathbf{r}_2 &= \mathbf{r}_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \end{aligned} \tag{B-5}$$

Le lagrangien s'écrit alors, en fonction des nouvelles variables $\mathbf{r}_G$ et $\mathbf{r}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\mathbf{r}_G, \dot{\mathbf{r}}_G; \mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) &= \frac{1}{2} m_1 \left[\dot{\mathbf{r}}_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right]^2 + \frac{1}{2} m_2 \left[\dot{\mathbf{r}}_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right]^2 - V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2} M \, \dot{\mathbf{r}}_G^2 + \frac{1}{2} \mu \, \dot{\mathbf{r}}^2 - V(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{B-6}$$

6. La définition (B-4) introduit une légère dissymétrie entre les deux particules.

où :

$$M = m_1 + m_2 \tag{B-7}$$

est la *masse totale* du système, et

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{B-8a}$$

sa *masse réduite* Reduite (masse)@Réduite (masse) (moyenne géométrique des deux masses m_1 et m_2), qui est aussi donnée par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \tag{B-8b}$$

Les moments conjugués des variables $\mathbf{r}_G$ et $\mathbf{r}$ s'obtiennent en dérivant l'expression (B-6) par rapport aux composantes de $\dot{\mathbf{r}}_G$ et $\dot{\mathbf{r}}$. On trouve, en utilisant (B-3), (B-4) et (B-2) :

$$\mathbf{p}_G = M\dot{\mathbf{r}}_G = m_1\dot{\mathbf{r}}_1 + m_2\dot{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \tag{B-9a}$$

$$\mathbf{p} = \mu\dot{\mathbf{r}} = \frac{m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2}{m_1 + m_2} \tag{B-9b}$$

ou encore :

$$\frac{\mathbf{p}}{\mu} = \frac{\mathbf{p}_1}{m_1} - \frac{\mathbf{p}_2}{m_2} \tag{B-9c}$$

$\mathbf{p}_G$ est *l'impulsion totale* du système, et $\mathbf{p}$ est appelée *l'impulsion relative* des deux particules.

On peut alors exprimer la fonction de Hamilton du système en fonction des nouvelles variables dynamiques que nous venons d'introduire :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_G, \mathbf{p}_G; \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}_G^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \tag{B-10}$$

On en déduit immédiatement les équations du mouvement [relations (27) de l'Appendice III] :

$$\dot{\mathbf{p}}_G = \mathbf{0} \tag{B-11}$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{r}) \tag{B-12}$$

Le premier terme de l'expression (B-10) représente l'énergie cinétique d'une particule fictive dont la masse M serait la somme $m_1 + m_2$ des masses des deux particules réelles, la position celle du centre de masse du système [*cf.* relation (B-3)], et qui aurait pour impulsion $\mathbf{p}_G$ l'impulsion totale $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$ du système. Selon l'équation (B-11), cette particule fictive est animée d'un mouvement rectiligne uniforme (particule libre). Ce résultat est bien connu en mécanique classique : le centre de masse d'un système de particules se déplace comme le ferait une particule unique dont la masse serait la masse totale de ce système et qui serait soumise à la résultante de toutes les forces s'exerçant sur les diverses particules ; ici, cette résultante est nulle

puisqu'il n'existe que des forces intérieures obéissant au principe de l'action et de la réaction.

Comme le centre de masse est animé d'un mouvement rectiligne uniforme par rapport au repère choisi initialement, le repère où il est au repos ($\mathbf{p}_G = \mathbf{0}$) est aussi un repère d'inertie. Dans ce *repère du centre de masse*, le premier terme de (B-10) est nul. La fonction de Hamilton, c'est-à-dire l'énergie totale du système, se réduit alors à :

$$\mathcal{H}_r = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \tag{B-13}$$

$\mathcal{H}_r$ est l'énergie associée au *mouvement relatif* des deux particules. C'est évidemment ce mouvement relatif qui est le plus intéressant pour l'étude physique des deux particules en interaction. On peut le décrire en introduisant une particule fictive, que l'on appelle la *particule relative* : sa masse est la masse réduite μ des deux particules réelles, sa position est caractérisée par les coordonnées relatives $\mathbf{r}$, et son impulsion est égale à l'impulsion relative $\mathbf{p}$; son mouvement étant régi par la relation (B-12), elle se comporte comme si elle était soumise à un potentiel $V(\mathbf{r})$ égal à l'énergie potentielle d'interaction entre les deux particules réelles.

L'étude du mouvement relatif de deux particules en interaction se ramène donc à celle du mouvement d'une particule fictive unique, dont les caractéristiques sont données par les formules (B-4), (B-8) et (B-9c). Cette dernière équation exprime que la vitesse $\mathbf{p}/\mu$ de la particule relative est effectivement la différence des vitesses des deux particules, c'est-à-dire ce que l'on appelle habituellement leur vitesse relative.

B-2. Séparation des variables en mécanique quantique

Les considérations du paragraphe précédent se transposent facilement à la mécanique quantique, comme nous allons le montrer maintenant.

B-2-a. Observables associées au centre de masse et à la particule relative

Les opérateurs $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{P}_1$ et $\mathbf{R}_2$, $\mathbf{P}_2$, qui décrivent les positions et impulsions des deux particules du système, vérifient les relations de commutation canoniques :

$$\begin{aligned} &[X_1, P_{1x}] = i\hbar \\ &[X_2, P_{2x}] = i\hbar \end{aligned} \tag{B-14}$$

et les formules analogues pour les composantes selon Oy et Oz. Toutes les observables affectées de l'indice 1 commutent avec toutes celles qui ont l'indice 2, toutes les observables relatives à l'un des axes Ox, Oy ou Oz avec celles qui correspondent à un autre de ces axes.

Définissons alors des observables $\mathbf{R}_G$ et $\mathbf{R}$ par des formules semblables à (B-3) et (B-4) :

$$\mathbf{R}_G = \frac{m_1\mathbf{R}_1 + m_2\mathbf{R}_2}{m_1 + m_2} \tag{B-15a}$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \tag{B-15b}$$

et des observables $\mathbf{P}_G$ et $\mathbf{P}$ par des formules semblables à (B-9) :

$$\mathbf{P}_G = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 \tag{B-16a}$$

$$\mathbf{P} = \frac{m_2\mathbf{P}_1 - m_1\mathbf{P}_2}{m_1 + m_2} \tag{B-16b}$$

On peut facilement calculer les divers commutateurs de ces nouvelles observables. Les résultats sont les suivants :

$$[X_G, P_{Gx}] = i\hbar \tag{B-17a}$$

$$[X, P_x] = i\hbar \tag{B-17b}$$

et des relations analogues pour les composantes suivant Oy et Oz ; tous les autres commutateurs sont nuls. Par conséquent, $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, de même que $\mathbf{R}_G$ et $\mathbf{P}_G$, vérifient les relations de commutation canoniques ; de plus, toute observable de l'ensemble $\{\mathbf{R}, \mathbf{P}\}$ commute avec toute observable de l'ensemble $\{\mathbf{R}_G, \mathbf{P}_G\}$.

On peut donc ici aussi interpréter $\mathbf{R}$ *et* $\mathbf{P}$ *d'une part,* $\mathbf{R}_G$ *et* $\mathbf{P}_G$ *d'autre part, comme les observables de position et d'impulsion de deux particules fictives distinctes.*

B-2-b. Valeurs et fonctions propres de l'hamiltonien

L'opérateur hamiltonien du système est obtenu à partir des formules (B-1) et (B-2) et des règles de quantification du Chapitre III :

$$H = \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \tag{B-18}$$

Comme les définitions (B-15) et (B-16) sont formellement identiques aux relations (B-3), (B-4) et (B-9) et que tous les opérateurs impulsions commutent entre eux, un simple calcul algébrique donne l'équivalent de l'expression (B-10) :

$$H = \frac{\mathbf{P}_G^2}{2M} + \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + V(\mathbf{R}) \tag{B-19}$$

L'hamiltonien H apparaît alors comme la somme de deux termes :

$$H = H_G + H_r \tag{B-20}$$

avec :

$$H_G = \frac{\mathbf{P}_G^2}{2M} \tag{B-21a}$$

$$H_r = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + V(\mathbf{R}) \tag{B-21b}$$

qui commutent entre eux d'après les résultats du § a précédent :

$$[H_G, H_r] = 0 \tag{B-22}$$

H_G et H_r commutent donc avec H. Nous savons qu'il existe alors une base de vecteurs propres de H qui sont également vecteurs propres de H_G et H_r ; nous chercherons donc à résoudre le système :

$$\begin{aligned} H_G|\varphi\rangle &= E_G|\varphi\rangle \\ H_r|\varphi\rangle &= E_r|\varphi\rangle \end{aligned} \tag{B-23}$$

qui entraîne immédiatement, d'après (B-20) :

$$H|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \tag{B-24}$$

avec :

$$E = E_G + E_r \tag{B-25}$$

Considérons la représentation $\{|\mathbf{r}_G, \mathbf{r}\rangle\}$ dont les vecteurs de base sont les vecteurs propres communs aux observables $\mathbf{R}_G$ et $\mathbf{R}$. Dans cette représentation, un état est caractérisé par une fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r}_G, \mathbf{r})$ dépendant de six variables ; l'action des opérateurs $\mathbf{R}_G$ et $\mathbf{R}$ se traduit par la multiplication des fonctions d'onde par les variables $\mathbf{r}_G$ et $\mathbf{r}$ respectivement, tandis que $\mathbf{P}_G$ et $\mathbf{P}$ deviennent les opérateurs différentiels $\dfrac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}_G$ et $\dfrac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}$ (où $\boldsymbol{\nabla}_G$ désigne l'ensemble des trois opérateurs $\partial/\partial x_G$, $\partial/\partial y_G$ et $\partial/\partial z_G$). On peut donc considérer l'espace des états $\mathcal{E}$ du système comme le produit tensoriel $\mathcal{E}_{\mathbf{r}_G} \otimes \mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ de l'espace des états $\mathcal{E}_{\mathbf{r}_G}$ associé à l'observable $\mathbf{R}_G$ par l'espace $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ associé à $\mathbf{R}$; H_G et H_r apparaissent alors comme les prolongements dans $\mathcal{E}$ d'opérateurs n'agissant en réalité que dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}_G}$ et $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ respectivement. On peut donc, comme nous l'avons vu au § F du Chapitre II, chercher une base de vecteurs propres $|\varphi\rangle$ satisfaisant (B-23), sous la forme :

$$|\varphi\rangle = |\chi_G\rangle \otimes |\omega_{\boldsymbol{r}}\rangle \tag{B-26}$$

avec :

$$\begin{cases} H_G|\chi_G\rangle = E_G|\chi_G\rangle \\ |\chi_G\rangle \in \mathcal{E}_{\mathbf{r}_G} \end{cases} \tag{B-27a}$$

$$\begin{cases} H_{\boldsymbol{r}}|\omega_{\boldsymbol{r}}\rangle = E_r|\omega_{\boldsymbol{r}}\rangle \\ |\omega_{\boldsymbol{r}}\rangle \in \mathcal{E}_{\mathbf{r}} \end{cases} \tag{B-27b}$$

En écrivant ces équations en représentation $\{|\mathbf{r}_G\rangle\}$ et $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ respectivement, on obtient :

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_G \chi_G(\mathbf{r}_G) = E_G \chi_G(\mathbf{r}_G) \tag{B-28a}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\omega_{\boldsymbol{r}}(\mathbf{r}) = E_r \omega_{\boldsymbol{r}}(\mathbf{r}) \tag{B-28b}$$

La première de ces équations, (B-28a), montre que la particule associée au centre de masse du système est libre, comme en mécanique classique. On en connaît les solutions : ce sont par exemple les ondes planes :

$$\chi_G(\mathbf{r}_G) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\ \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_G\cdot\mathbf{r}_G} \tag{B-29}$$

dont l'énergie vaut :

$$E_G = \frac{\mathbf{p}_G^2}{2M} \tag{B-30}$$

E_G peut prendre n'importe quelle valeur positive ou nulle ; c'est l'énergie cinétique correspondant à une translation d'ensemble du système.

Physiquement, l'équation la plus intéressante est la deuxième, (B-28b), celle qui concerne la particule relative : elle décrit le comportement du système des deux particules en interaction dans le repère du centre de masse. Si le potentiel d'interaction entre les deux particules réelles ne dépend que de leur distance $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ et pas de la direction du vecteur $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, la particule relative est soumise à un potentiel central $V(r)$; on est alors ramené au problème que nous avons traité au § A.

Remarque:

Le moment cinétique total du système des deux particules réelles est :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 \tag{B-31}$$

avec :

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_1 &= \mathbf{R}_1 \times \mathbf{P}_1 \\ \mathbf{L}_2 &= \mathbf{R}_2 \times \mathbf{P}_2 \end{aligned} \tag{B-32}$$

On montre facilement qu'il peut aussi s'écrire :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L}_G + \mathbf{L} \tag{B-33}$$

où :

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_G &= \mathbf{R}_G \times \mathbf{P}_G \\ \mathbf{L} &= \mathbf{R} \times \mathbf{P} \end{aligned} \tag{B-34}$$

sont les moments cinétiques des particules fictives (d'après les résultats du § a, $\mathbf{L}_G$ et $\mathbf{L}$ vérifient les relations de commutation caractéristiques des moments cinétiques, et les composantes de $\mathbf{L}$ commutent avec celles de $\mathbf{L}_G$).

C. L'atome d'hydrogène

C-1. Introduction

L'atome d'hydrogène est constitué d'un proton, de masse :

$$m_p = 1{,}7 \times 10^{-27} \text{ kg} \tag{C-1}$$

et de charge :

$$q = 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb} \tag{C-2}$$

et d'un électron, de masse :

$$m_e = 0,91 \times 10^{-30} \text{ kg} \tag{C-3}$$

et de charge $-q$. L'interaction entre ces deux particules est essentiellement d'origine électrostatique, l'énergie potentielle correspondante étant :

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} = -\frac{e^2}{r} \tag{C-4}$$

où r désigne la distance entre les deux particules, et :

$$\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} = e^2 \tag{C-5}$$

Utilisant les résultats du § B ci-dessus, nous nous limitons à l'étude de ce système dans le repère du centre de masse. La fonction de Hamilton qui décrit classiquement le mouvement relatif des deux particules est alors[7] :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} \tag{C-6}$$

Comme $m_p \gg m_e$ [formules (C-1) et (C-3)], la masse réduite μ du système est très voisine de m_e :

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \tag{C-7}$$

(le terme correctif m_e/m_p est de l'ordre de 1/1 800). Cela signifie que le centre de masse du système est pratiquement confondu avec le proton et que la particule relative s'identifie, à une très bonne approximation, avec l'électron. C'est pourquoi dans la suite nous appellerons, par un léger abus de langage, électron la particule relative et proton le centre de masse.

C-2. Le modèle de Bohr

Nous allons rappeler ici brièvement les résultats du modèle de Bohr relatifs à l'atome d'hydrogène. Ce modèle, qui repose sur la notion de trajectoire, est incompatible avec les idées de la mécanique quantique. Il permet cependant d'introduire très simplement des grandeurs fondamentales telles que l'énergie d'ionisation E_I de l'atome d'hydrogène et un paramètre caractéristique des dimensions atomiques (rayon de Bohr a_0). D'autre part, il se trouve que les énergies E_n données par la théorie de Bohr coïncident avec les valeurs propres de l'hamiltonien que nous déterminerons au § 3. Enfin, la théorie quantique permet de retrouver certaines des images du modèle de Bohr (*cf.* § 4-c-β ci-dessous).

Ce modèle semi-classique est basé sur l'hypothèse que l'électron décrit autour du proton une *orbite circulaire* de rayon r obéissant aux équations suivantes :

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 - \frac{e^2}{r} \tag{C-8}$$

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \tag{C-9}$$

$$\mu v r = n\hbar \quad ; n \text{ entier positif} \tag{C-10}$$

Les deux premières sont des équations classiques : (C-8) exprime que l'énergie totale E de l'électron est la somme de son énergie cinétique $\mu v^2/2$ et de son énergie potentielle $-e^2/r$; (C-9) n'est rien d'autre que l'équation fondamentale de la dynamique newtonienne (e^2/r^2 est la force coulombienne s'exerçant sur l'électron, et v^2/r l'accélération de son mouvement circulaire uniforme). La troisième équation traduit la

7. Nous supprimons dorénavant l'indice r dont sont affectées au § B les grandeurs correspondant au mouvement relatif.

condition de quantification, introduite de manière empirique par Bohr pour rendre compte de l'existence de niveaux d'énergie discrets : on postule que seules les orbites circulaires satisfaisant à cette condition sont des trajectoires possibles pour l'électron. On repérera bien sûr les différentes orbites, ainsi que les valeurs correspondantes des diverses grandeurs physiques, par l'entier n qui leur est associé.

Un calcul algébrique très simple donne alors les expressions de E_n, r_n et v_n :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} E_I \tag{C-11a}$$

$$r_n = n^2 a_0 \tag{C-11b}$$

$$v_n = \frac{1}{n} v_0 \tag{C-11c}$$

avec :

$$E_I = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \tag{C-12a}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \tag{C-12b}$$

$$v_0 = \frac{e^2}{\hbar} \tag{C-12c}$$

Au moment où il a été proposé par Bohr, le modèle précédent représentait un pas décisif vers la compréhension des phénomènes atomiques : il donnait correctement la position des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. En effet, ceux-ci suivent effectivement (formule de Balmer) la loi en $1/n^2$ que prévoit l'expression (C-11a) ; de plus, l'*énergie d'ionisation* que l'on mesure expérimentalement (énergie qu'il faut fournir à l'atome d'hydrogène dans son état fondamental pour en arracher l'électron) coïncide avec la valeur numérique de E_I :

$$E_I \simeq 13{,}6 \text{ eV} \tag{C-13}$$

Enfin, le *rayon de Bohr* a_0 caractérise bien les dimensions atomiques :

$$a_0 \simeq 0{,}52 \text{ Å} \tag{C-14}$$

Remarque:

Le Complément C_I montre comment la relation de Heisenberg appliquée à l'atome d'hydrogène permet de comprendre l'existence d'un état fondamental stable et d'évaluer l'ordre de grandeur de son énergie et de son extension spatiale.

C-3. Théorie quantique de l'atome d'hydrogène

Abordons maintenant la recherche des valeurs et fonctions propres de l'hamiltonien H qui décrit le mouvement relatif du proton et de l'électron dans le repère du centre de masse [formule (C-6)]. En représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien H s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{r}\right] \varphi(\mathbf{r}) = E\,\varphi(\mathbf{r}) \tag{C-15}$$

Comme le potentiel $-e^2/r$ est central, nous pouvons appliquer les résultats du § A ci-dessus : les fonctions propres $\varphi(\mathbf{r})$ sont de la forme :

$$\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r)\, Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{C-16}$$

$u_{k,l}(r)$ est donnée par l'équation radiale (A-24), c'est-à-dire ici :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu\, r^2} - \frac{e^2}{r} \right] u_{k,l}(r) = E_{k,l}\, u_{k,l}(r) \tag{C-17}$$

On adjoint à cette équation la condition (A-30) :

$$u_{k,l}(0) = 0 \tag{C-18}$$

On peut montrer que le spectre de H comporte une partie discrète (valeurs propres négatives) et une partie continue (valeurs propres positives). Considérons en effet la Figure 3, où est représenté le potentiel effectif pour une valeur donnée de l (la figure est faite pour $l \neq 0$, mais les raisonnements demeurent valables pour $l = 0$).

Pour une valeur positive de E, le mouvement classique n'est pas borné dans l'espace : il est, pour la valeur $E > 0$ choisie sur la Figure 3, limité à gauche par l'abscisse du point A, mais pas limité à droite [8]. Il en résulte (*cf.* Complément M_{III}) que l'équation (C-17) a des solutions acceptables quelle que soit $E > 0$. Le spectre de H est donc continu pour $E > 0$, et les fonctions propres correspondantes ne sont pas de carré sommable.

Par contre, pour $E < 0$, le mouvement classique est borné : il s'effectue entre les abscisses des deux points B et C [9]. Nous allons voir plus loin que l'équation (C-17) n'a de solution acceptable que pour certaines valeurs discrètes de E. Le spectre de H est donc discret pour $E < 0$, et les fonctions propres correspondantes sont de carré sommable.

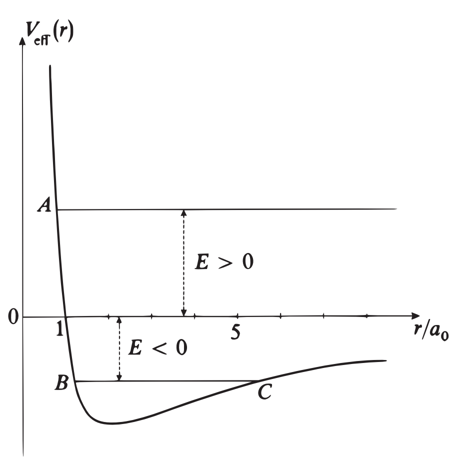


FIGURE *3 – Pour une valeur positive de l'énergie E, le mouvement classique n'est pas borné ; le spectre de l'hamiltonien quantique H est donc continu pour E > 0, les fonctions propres correspondantes n'étant pas normalisables. Par contre, pour E négatif, le mouvement classique est limité à l'intervalle BC ; le spectre de H est donc discret pour E < 0, et les fonctions propres correspondantes sont normalisables.*

8. Pour un potentiel en $-1/r$, les trajectoires classiques sont des coniques ; un mouvement non borné s'effectue sur une hyperbole ou une parabole.

9. La trajectoire classique est alors une ellipse ou un cercle.

C-3-a. Changement de variables

Pour simplifier les raisonnements, nous allons prendre a_0 et E_I [*cf.* formules (C-12)] comme unités de longueur et d'énergie respectivement, c'est-à-dire introduire les quantités sans dimension :

$$\rho = r/a_0 \tag{C-19}$$

$$\lambda_{k,l} = \sqrt{-E_{k,l}/E_I} \tag{C-20}$$

(la quantité sous le radical est bien positive puisque nous cherchons les états liés).

Compte tenu des expressions (C-12a) et (C-12b) de E_I et a_0, l'équation radiale (C-17) devient simplement :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{k,l}^2\right] u_{k,l}(\rho) = 0 \tag{C-21}$$

C-3-b. Résolution de l'équation radiale

Pour résoudre l'équation (C-21), nous allons utiliser la méthode qui a déjà été illustrée dans le Complément $\mathrm{C_V}$, et développer $u_{k,l}(\rho)$ en série entière.

α. *Comportement asymptotique*

Cherchons, par un raisonnement qualitatif, le comportement asymptotique de $u_{k,l}(\rho)$. Lorsque ρ tend vers l'infini, les termes en $1/\rho$ et $1/\rho^2$ deviennent négligeables devant le terme constant $\lambda_{k,l}^2$, de sorte que l'équation (C-21) se réduit pratiquement à :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} - \lambda_{k,l}^2\right] u_{k,l}(\rho) = 0 \tag{C-22}$$

dont les solutions sont $\mathrm{e}^{\pm\rho\lambda_{k,l}}$. Ce raisonnement n'est pas rigoureux, car nous avons totalement négligé les termes en $1/\rho$ et $1/\rho^2$; en réalité, on pourrait montrer que $u_{k,l}(\rho)$ est équivalente à $\mathrm{e}^{\pm\rho\lambda_{k,l}}$ que multiplie une puissance de ρ.

Nous serons amenés plus loin à imposer, pour des raisons physiques, à la fonction $u_{k,l}(\rho)$ d'être bornée à l'infini, et donc à rejeter les solutions de (C-21) dont le comportement asymptotique est dominé par $\mathrm{e}^{+\rho\lambda_{k,l}}$. C'est pourquoi nous effectuons le changement de fonction :

$$u_{k,l}(\rho) = \mathrm{e}^{-\rho\lambda_{k,l}} y_{k,l}(\rho) \tag{C-23}$$

Bien que ce changement de fonction privilégie $\mathrm{e}^{-\rho\lambda_{k,l}}$, il n'élimine pas, bien sûr, les solutions en $\mathrm{e}^{+\rho\lambda_{k,l}}$, qu'il faudra donc identifier puis rejeter au stade final des calculs. L'équation différentielle que doit vérifier $y_{k,l}(\rho)$ se déduit facilement de (C-21) :

$$\left\{\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} - 2\lambda_{k,l}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + \left[\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\right\} y_{k,l}(\rho) = 0 \tag{C-24}$$

Il faut ajouter à cette équation la condition (C-18), c'est-à-dire :

$$y_{k,l}(0) = 0 \tag{C-25}$$

β. Recherche des solutions sous forme de séries entières

Considérons le développement de $y_{k,l}(\rho)$ en puissances de ρ :

$$y_{k,l}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} c_q\, \rho^q \tag{C-26}$$

Par définition, c_0 est le premier coefficient non nul de ce développement :

$$c_0 \neq 0 \tag{C-27}$$

La condition (C-25) implique que s est strictement positif.

Calculons $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\, y_{k,l}(\rho)$ et $\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}\, y_{k,l}(\rho)$ à partir de (C-26) :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} y_{k,l}(\rho) = \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)\ c_q\, \rho^{q+s-1} \tag{C-28a}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} y_{k,l}(\rho) = \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)(q+s-1)\ c_q\, \rho^{q+s-2} \tag{C-28b}$$

Pour obtenir le premier membre de la relation (C-24), multiplions les expressions (C-26), (C-28a) et (C-28b) respectivement par les facteurs $\left[\dfrac{2}{\rho} - \dfrac{l(l+1)}{\rho^2}\right]$, $-2\lambda_{k,l}$ et 1 ; la série entière ainsi déterminée doit d'après (C-24) être identiquement nulle, c'est-à-dire avoir tous ses coefficients nuls.

Le terme de plus bas degré est en ρ^{s-2} ; en écrivant que son coefficient est nul, on obtient :

$$[-l(l+1) + s(s-1)]c_0 = 0 \tag{C-29}$$

Si l'on tient compte de (C-27), on voit que s peut prendre l'une des deux valeurs :

$$\begin{cases} s = l+1 & \text{(C-30a)} \\ s = -l & \text{(C-30b)} \end{cases}$$

(on retrouve le résultat général du § A-2-c). Nous avons vu plus haut que seul le comportement à l'origine (C-30a) peut conduire à une solution acceptable [condition (C-25)]. En égalant ensuite à zéro le coefficient du terme général en ρ^{q+s-2}, on obtient (avec $s = l+1$) la relation de récurrence suivante :

$$q(q+2l+1)\ c_q = 2\left[(q+l)\lambda_{k,l} - 1\right] c_{q-1} \tag{C-31}$$

Cette relation permet, si l'on se fixe c_0, de calculer c_1, puis c_2, et ainsi de proche en proche tous les coefficients c_q. Comme c_q/c_{q-1} tend vers zéro quand $q \longrightarrow \infty$, la série correspondante est convergente quel que soit ρ. Nous avons ainsi déterminé, pour une valeur quelconque de $\lambda_{k,l}$, la solution de (C-24) qui satisfait à la condition (C-25).

C-3-c. Quantification de l'énergie. Fonctions radiales

Nous allons maintenant imposer à la solution précédente d'avoir un comportement asymptotique acceptable physiquement (*cf.* § b-α ci-dessus). Ceci va entraîner une quantification des valeurs possibles de $\lambda_{k,l}$.

Si le crochet du deuxième membre de (C-31) ne s'annule pour aucun entier q, le développement (C-26) est une véritable série infinie, pour laquelle :

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} \underset{q\to\infty}{\sim} \frac{2\lambda_{k,l}}{q} \tag{C-32}$$

Or le développement en série entière de la fonction $e^{2\rho\lambda_{k,l}}$ s'écrit :

$$\begin{cases} e^{2\rho\lambda_{k,l}} = \sum_{q=0}^{\infty} d_q \, \rho^q \\ d_q = \dfrac{(2\lambda_{k,l})^q}{q!} \end{cases} \tag{C-33}$$

ce qui entraîne :

$$\frac{d_q}{d_{q-1}} = \frac{2\lambda_{k,l}}{q} \tag{C-34}$$

En rapprochant (C-32) de (C-34), on comprend facilement [10] que la série étudiée a, pour les grandes valeurs de ρ, un comportement dominé par $e^{2\rho\lambda_{k,l}}$. La fonction $u_{k,l}$ correspondante [formule (C-23)] est alors en $e^{+\rho\lambda_{k,l}}$, ce qui n'est pas acceptable physiquement.

Il faut par conséquent rejeter tous les cas où le développement (C-26) est une série infinie, et les seules valeurs possibles de $\lambda_{k,l}$ sont celles pour lesquelles (C-26) ne comporte qu'un nombre fini de termes, c'est-à-dire pour lesquelles $y_{k,l}$ se réduit à un polynôme : la fonction $u_{k,l}$ correspondante est alors acceptable physiquement, puisque son comportement asymptotique est dominé par $e^{-\rho\lambda_{k,l}}$. Il suffit donc qu'il existe un entier k tel que le crochet du deuxième membre de (C-31) s'annule pour $q = k$: le coefficient c_k correspondant est alors nul, et avec lui tous les coefficients de rang supérieur, puisque la nullité de c_k entraîne celle de c_{k+1}, et ainsi de suite. Nous repérerons les valeurs correspondantes de $\lambda_{k,l}$, pour l fixé, précisément par cet entier k (remarquons que k est supérieur ou égal à 1, puisque c_0 ne s'annule jamais) ; on a alors, d'après (C-31) :

$$\lambda_{k,l} = \frac{1}{k+l} \tag{C-35}$$

Pour l donné, les seules énergies négatives possibles sont donc [formule (C-20)] :

$$E_{k,l} = \frac{-E_I}{(k+l)^2} \quad ; \qquad k = 1, 2, 3, \ldots \tag{C-36}$$

Nous discuterons ce résultat au § 4 ci-dessous.

10. On pourra trouver dans le Complément C_V une discussion plus complète sur un problème très analogue à celui que nous étudions ici.

La série $y_{k,l}$ se réduit donc à un polynôme, dont le terme de plus bas degré est en ρ^{l+1} et celui de plus haut degré en ρ^{k+l} ; ses différents coefficients peuvent être calculés, en fonction de c_0, en résolvant la relation de récurrence (C-31) qui s'écrit, compte tenu de (C-35) :

$$c_q = -\frac{2(k-q)}{q(q+2l+1)(k+l)} c_{q-1} \tag{C-37}$$

On trouve facilement :

$$c_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l}\right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} c_0 \tag{C-38}$$

La fonction $u_{k,l}(\rho)$ est ensuite donnée par la formule (C-23), et c_0 est déterminé (à un facteur de phase près) par la condition de normalisation (A-34) [il faut bien sûr revenir auparavant à la variable r en utilisant (C-19)]. On obtient finalement la véritable fonction radiale $R_{k,l}(r)$ en divisant $u_{k,l}(r)$ par r. Les trois exemples suivants donnent une idée de la forme de ces fonctions radiales :

$$R_{k=1,l=0}(r) = 2(a_0)^{-3/2}\, \mathrm{e}^{-r/a_0} \tag{C-39a}$$

$$R_{k=2,l=0}(r) = 2(2a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \mathrm{e}^{-r/2a_0} \tag{C-39b}$$

$$R_{k=1,l=1}(r) = (2a_0)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0}\, \mathrm{e}^{-r/2a_0} \tag{C-39c}$$

C-4. Discussion des résultats

C-4-a. Ordre de grandeur des paramètres atomiques

Les formules (C-36) et (C-39) montrent que pour l'atome d'hydrogène, l'énergie d'ionisation E_I, définie en (C-12a), et le rayon de Bohr, donné en (C-12b), jouent un rôle important. Ces quantités donnent un ordre de grandeur des énergies et de l'extension spatiale des fonctions d'onde associées aux états liés de l'atome d'hydrogène.

On peut écrire (C-12a) et (C-12b) sous la forme :

$$E_I = \frac{1}{2}\alpha^2 \mu c^2 \tag{C-40a}$$

$$a_0 = \frac{1}{\alpha} \lambdabar_c \tag{C-40b}$$

où α est la *constante de structure fine*, qui est une constante sans dimension jouant un rôle très important en physique :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137} \tag{C-41}$$

et où $\lambdabar_c$ est défini par :

$$\lambdabar_c = \frac{\hbar}{\mu c} \tag{C-42}$$

Comme μ est peu différent de m_e, masse au repos de l'électron, $\lambda\!\!\!^{-}_c$ est pratiquement égal à la *longueur d'onde de Compton* de l'électron, qui est donnée par :

$$\frac{\hbar}{m_e c} \simeq 3{,}8 \times 10^{-3}\,\text{Å} \tag{C-43}$$

L'égalité (C-40b) indique donc que a_0 est de l'ordre de cent fois la longueur d'onde de Compton de l'électron. Quant à l'égalité (C-40a), elle montre que l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison de l'électron est compris entre $10^{-4}\,\mu c^2$ et $10^{-5}\,\mu c^2$, où μc^2 est pratiquement égal à l'énergie au repos de l'électron :

$$m_e c^2 \simeq 0{,}51 \times 10^6 \text{ eV} \tag{C-44}$$

Il s'ensuit que :

$$E_I \ll m_e c^2 \tag{C-45}$$

Ceci justifie le fait que, pour décrire l'atome d'hydrogène, nous avons pris l'équation de Schrödinger, non relativiste. En fait, même s'ils sont petits, les effets relativistes existent bien sûr ; toutefois, le fait qu'ils sont faibles permet de les étudier par la théorie des perturbations (*cf.* Chap. XI et XII).

C-4-b. Niveaux d'énergie

α. Valeurs possibles des nombres quantiques ; dégénérescences

Pour l fixé, il existe une infinité de valeurs possibles pour l'énergie [formule (C-36)], correspondant à $k = 1, 2, 3...$ Chacune d'elles est dégénérée au moins $(2l+1)$ fois : il s'agit de la *dégénérescence essentielle* liée au fait que l'équation radiale ne dépend que du nombre quantique l et non de m (§ A-3). Mais il existe en plus ici des *dégénérescences accidentelles* : la formule (C-36) indique que deux valeurs propres $E_{k,l}$ et $E_{k',l'}$ correspondant à des équations radiales différentes $(l' \neq l)$ sont égales si $k + l = k' + l'$. La Figure 4, où les premières valeurs propres associées à $l = 0, 1, 2$ et 3 sont placées sur une échelle commune d'énergie, fait apparaître clairement plusieurs dégénérescences accidentelles.

Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène, $E_{k,l}$ ne dépend pas de k et l séparément, mais seulement de leur somme. Posons :

$$n = k + l \tag{C-46}$$

Les différents niveaux d'énergie sont repérés par l'entier n (supérieur ou égal à 1), et la formule (C-36) devient :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} E_I \tag{C-47}$$

D'après (C-46), il est équivalent de se donner k et l, ou n et l, pour repérer les fonctions propres. Suivant l'usage, nous utiliserons à partir de maintenant les nombres quantiques n et l. Le nombre n, qui repère l'énergie, est appelé *nombre quantique principal* ; une valeur donnée de n caractérise ce que l'on appelle une *couche électronique.*

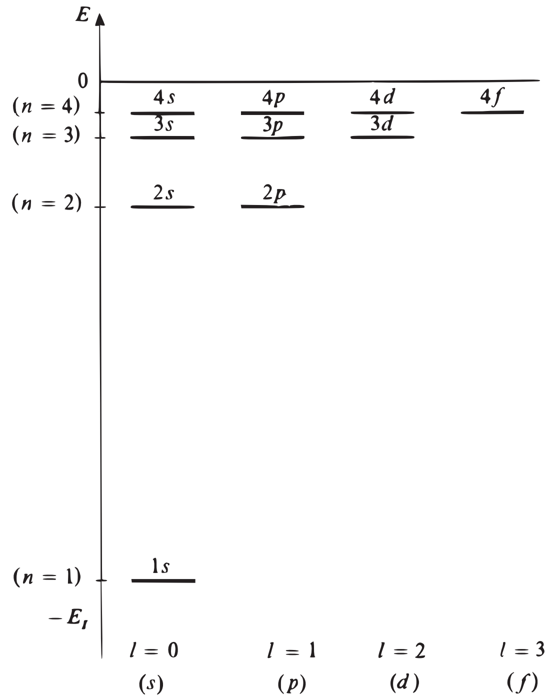


FIGURE 4 – *Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène ; l'énergie E_n de chacun de ces niveaux ne dépend que de n. Si l'on se fixe une valeur de n, plusieurs valeurs de l sont possibles : $l = 0, 1, 2, \ldots n-1$; à chacune de ces valeurs de l correspondent $(2l+1)$ valeurs possibles pour m :*

$$m = -l, -l+1, \ldots, l.$$

Par suite, la dégénérescence du niveau E_n est n^2.

Comme k est forcément un entier supérieur ou égal à 1 (§ 3-c ci-dessus), il n'y a qu'un nombre fini de valeurs de l associées à une même valeur de n ; d'après (C-46), si n est fixé, on peut avoir :

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \tag{C-48}$$

On dit que la couche caractérisée par n comporte n *sous-couches*[11] correspondant chacune à l'une des valeurs de l données en (C-48). Enfin, chaque sous-couche comporte $(2l+1)$ états distincts, associés aux $(2l+1)$ valeurs possibles de m pour l fixé.

11. La notion de sous-couche existe déjà dans le modèle semi-classique de Sommerfeld. Ce modèle fait correspondre, à chaque valeur n du nombre quantique de Bohr, n orbites elliptiques de même énergie et de moment cinétique différent. L'une de ces orbites est circulaire ; c'est celle qui correspond à la valeur maximale du moment cinétique.

La dégénérescence totale du niveau d'énergie E_n est donc :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2\frac{(n-1)n}{2} + n = n^2 \tag{C-49}$$

En fait, nous verrons au Chapitre IX que l'existence du spin de l'électron multiplie ce nombre par 2 (si l'on tient compte aussi du spin du proton, égal à celui de l'électron, on obtient un nouveau facteur 2).

β. *Notation spectroscopique*

Pour des raisons historiques (datant de la période, antérieure au développement de la mécanique quantique, où l'étude des spectres aboutit à une classification empirique des nombreuses raies observées), l'usage s'est établi d'associer des lettres de l'alphabet aux diverses valeurs de l ; la correspondance est la suivante :

$$\begin{array}{l} l = 0 \leftrightarrow s \\ l = 1 \leftrightarrow p \\ l = 2 \leftrightarrow d \\ l = 3 \leftrightarrow f \\ l = 4 \leftrightarrow g \\ \quad\vdots \qquad \vdots \\ \text{ordre alphabétique} \end{array} \tag{C-50}$$

La *notation spectroscopique* consiste alors à désigner une sous-couche par le nombre n correspondant suivi de la lettre qui caractérise la valeur de l. Ainsi, le niveau fondamental [non dégénéré d'après (C-49)], que l'on appelle quelquefois la "couche K", comprend la seule sous-couche $1s$; le premier niveau excité, ou "couche L", comprend les sous-couches $2s$ et $2p$, le deuxième niveau excité ("couche M") les sous-couches $3s$, $3p$ et $3d$, etc. (les lettres majuscules associées quelquefois aux couches successives suivent d'emblée l'ordre alphabétique, à partir de la lettre K).

C-4-c. Fonctions d'onde

Les fonctions d'onde associées aux états propres communs à $\mathbf{L}^2$, L_z et à l'hamiltonien H de l'atome d'hydrogène sont généralement repérées, non pas par les trois nombres quantiques k, l, m comme nous l'avons fait jusqu'ici, mais par n, l et m [le passage d'un ensemble à l'autre fait simplement intervenir la relation (C-46)]. Les opérateurs H, $\mathbf{L}^2$ et L_z constituant un E.C.O.C. (*cf.* § A-3), la donnée des trois entiers n, l et m, qui équivaut à celle des valeurs propres de H, $\mathbf{L}^2$ et L_z respectivement, spécifie sans ambiguïté la fonction propre $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ correspondante.

α. *Dépendance angulaire*

Comme pour n'importe quel potentiel central, les fonctions $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ sont des produits d'une fonction radiale par une harmonique sphérique $Y_l^m(\theta,\varphi)$. Pour visualiser leur dépendance angulaire on peut porter, sur l'axe caractérisé par les angles polaires θ et φ, une longueur proportionnelle à $|\varphi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)|^2$ pour r fixé quelconque, c'est-à-dire proportionnelle à $|Y_l^m(\theta,\varphi)|^2$. La surface que l'on obtient

ainsi est de révolution autour de l'axe Oz, car on sait que $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ne dépend de φ que par l'intermédiaire du facteur $\mathrm{e}^{im\varphi}$ (§ D-1-b du Chapitre VI), et que par conséquent $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ est indépendant de φ. Il suffit donc de représenter sa section par un plan contenant Oz. C'est ce que fait la Figure 5, pour $m = 0$ et $l = 0$, 1 et 2 [les harmoniques sphériques correspondantes sont données dans le Complément $\mathrm{A_{VI}}$, formules (31), (32) et (33)] : Y_0^0 est une constante, et possède donc la symétrie sphérique ; $|Y_1^0|^2$ est proportionnel à $\cos^2\theta$, et $|Y_2^0|^2$ à $(3\cos^2\theta - 1)^2$.

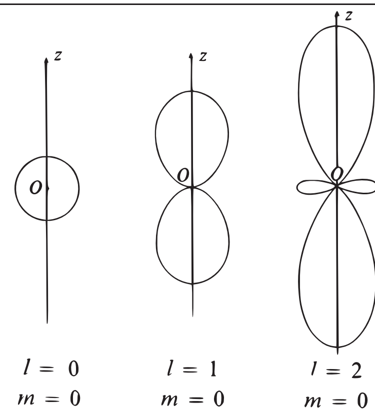


FIGURE 5 – *Dépendance angulaire $Y_l^m(\theta, \varphi)$ de quelques fonctions d'onde stationnaires de l'atome d'hydrogène, correspondant à des valeurs bien définies de l et de m. Dans chaque direction d'angles polaires θ, φ, on porte $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$; on obtient ainsi une surface de révolution autour de l'axe Oz. Lorsque $l = 0$, cette surface est une sphère de centre O ; elle devient plus compliquée pour des valeurs plus élevées de l.*

β. *Dépendance radiale*

Les fonctions radiales $R_{n,l}(r)$, dont chacune est caractéristique d'une sous-couche, peuvent être calculées à partir des résultats du § 3-c [on prendra cependant garde au changement de notation introduit par la formule (C-46)]. La Figure 6 représente la variation avec r des trois fonctions radiales données en (C-39) :

$$R_{k=1,\,l=0} \equiv R_{n=1,\,l=0} \;;\quad R_{k=2,\,l=0} \equiv R_{n=2,\,l=0} \;;\quad R_{k=1,\,l=1} \equiv R_{n=2,\,l=1} \qquad \text{(C-51)}$$

Le comportement de $R_{n,l}(r)$ au voisinage de $r = 0$ est en r^l (voir la discussion du § A-2-c). Par conséquent, *seuls les états appartenant aux sous-couches $s(l = 0)$ donnent une probabilité de présence non nulle à l'origine.* Plus l est grand, plus est étendue la région entourant le proton dans laquelle la probabilité de présence de l'électron est négligeable. Ce fait a un certain nombre de conséquences physiques, notamment dans le phénomène de capture des électrons par certains noyaux, et dans la structure hyperfine des raies (*cf.* Chap. XII, § B-2).

On peut enfin retrouver la formule (C-11b) qui donne les rayons des orbites successives de Bohr. Considérons en effet les divers états[12] pour lesquels $l = n - 1$.

12. Ces états correspondent aux orbites circulaires de la théorie de Sommerfeld (*cf.* note 11).

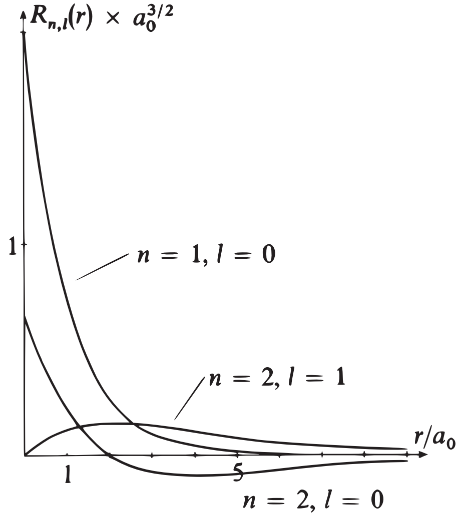


FIGURE *6 – Dépendance radiale $R_{n,l}(r)$ des fonctions d'onde associées aux premiers niveaux de l'atome d'hydrogène. Lorsque $r \longrightarrow 0$, $R_{n,l}(r)$ se comporte comme r^l ; seuls les états s (pour lesquels $l = 0$) ont une probabilité de présence non nulle à l'origine.*

Donnons-nous un angle solide infinitésimal $\mathrm{d}\Omega$ autour d'une direction fixe d'angles polaires θ et φ, et calculons la variation avec r de la densité de probabilité dans cet angle solide, pour chacun des états précédents. D'une façon générale, la probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume $\mathrm{d}^3r = r^2\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\Omega$ situé au point (r, θ, φ), est donnée par :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}^3\mathcal{P}_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) &= |\varphi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)|^2\, r^2\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\Omega \\ &= |R_{n,l}(r)|^2\, r^2\,\mathrm{d}r \times |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2\,\mathrm{d}\Omega \end{aligned} \tag{C-52}$$

Ici, nous avons fixé θ, φ et $\mathrm{d}\Omega$; la probabilité pour que l'électron se trouve, dans l'angle solide considéré, entre r et $r + \mathrm{d}r$, est alors proportionnelle à $r^2\,|R_{n,l}(r)|^2\,\mathrm{d}r$; la densité correspondante est donc, à un facteur près, $r^2\,|R_{n,l}(r)|^2$ (la présence du facteur r^2 provient de l'expression de l'élément de volume en cooordonnées sphériques). Les cas qui nous intéressent sont ceux pour lesquels $l = n - 1$, c'est-à-dire $k = n - l = 1$; le § 3-c indique qu'alors le polynôme qui intervient dans $R_{n,l}(r)$ comporte un seul terme en $(r/a_0)^{n-1}$. La densité de probabilité cherchée est donc proportionnelle à :

$$\begin{aligned} f_n(r) &= \frac{r^2}{a_0^2}\left[\left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1} \mathrm{e}^{-r/na_0}\right]^2 \\ &= \left(\frac{r}{a_0}\right)^{2n} \mathrm{e}^{-2r/na_0} \end{aligned} \tag{C-53}$$

Cette fonction présente un maximum pour :

$$r = r_n = n^2 a_0 \tag{C-54}$$

qui est le rayon de l'orbite de Bohr correspondant à l'énergie E_n.

Le tableau ci-dessous donne pour finir l'expression des fonctions d'onde des premiers niveaux d'énergie :

niveau $1s$	$\varphi_{n=1,\, l=0,\, m=0} = \dfrac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\ \mathrm{e}^{-r/a_0}$
niveau $2s$	$\varphi_{n=2,\, l=0,\, m=0} = \dfrac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \dfrac{r}{2a_0}\right) \mathrm{e}^{-r/2a_0}$
niveau $2p$	$\varphi_{n=2,\, l=1,\, m=1} = -\dfrac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}}\ \dfrac{r}{a_0}\ \mathrm{e}^{-r/2a_0} \sin\theta\ \mathrm{e}^{i\varphi}$ $\varphi_{n=2,\, l=1,\, m=0} = \dfrac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}\ \dfrac{r}{a_0}\ \mathrm{e}^{-r/2a_0} \cos\theta$ $\varphi_{n=2,\, l=1,\, m=-1} = \dfrac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}}\ \dfrac{r}{a_0}\ \mathrm{e}^{-r/2a_0} \sin\theta\ \mathrm{e}^{-i\varphi}$

Références et conseils de lecture :

Particule dans un potentiel central : Messiah (1.17), Chap. IX ; Schiff (1.18), § 16.

Atome de Bohr-Sommerfeld et ancienne théorie des quanta : Cagnac et Pebay- Peyroula (11.2), Chap. V, VI et XIII ; Born (11.4), Chap. V, §§ 1 et 2 ; Pauling et Wilson (1.9), Chap. II ; Tomonaga (1.8), Vol. I ; Eisberg et Resnick (1.3), Chap. 4.

Fonctions d'onde hydrogénoïdes : Levine (12.3), § 6.5 ; Karplus et Porter (12.1), §§ 3.8 et 3.10 ; Eisberg et Resnick (1.3), §§ 7.6 et 7.7.

Dégénérescence liée au potentiel en $1/r$ (groupe dynamique) : Borowitz (1.7), § 13.7 ; Schiff (1.18), § 30 ; Bacry (10.31), § 6.11.

Etude mathématique des équations différentielles : Morse et Feshbach (10.13), Chap. 5 et 6 ; Courant et Hilbert (10.11), Vol. I, § V-11.

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE VII

A_{VII} : SYSTÈMES HYDROGÉNOÏDES	Présentation de divers systèmes hydrogénoïdes auxquels on peut appliquer directement les calculs du Chapitre VII. L'accent est mis sur les discussions physiques et sur l'influence de la masse des particules intervenant dans le système. Facile, conseillé en première lecture.
B_{VII} : EXEMPLE SOLUBLE DE POTENTIEL CENTRAL : L'OSCILLATEUR HARMONIQUE ISOTROPE À TROIS DIMENSIONS	Etude d'un autre cas (oscillateur harmonique à trois dimensions) où l'on peut calculer les niveaux d'énergie d'une particule dans un potentiel central par la méthode du Chapitre VII (résolution de l'équation radiale). Pas de difficulté de principe ; peut être considéré comme un exercice corrigé.
C_{VII} : COURANTS DE PROBABILITÉ ASSOCIÉS AUX ÉTATS STATIONNAIRES DE L'ATOME D'HYDROGÈNE	Complète les résultats du § C-4-c du Chapitre VII concernant les propriétés des états stationnaires de l'atome d'hydrogène, en calculant leur courant de probabilité. Court et facile, utile pour le Complément D_{VII}.
	Discussion, à partir des résultats du Chapitre VII, d'un certain nombre de phénomènes physiques.
D_{VII} : ATOME D'HYDROGÈNE PLONGÉ DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE UNIFORME. PARAMAGNÉTISME ET DIAMAGNÉTISME. EFFET ZEEMAN	D_{VII} : étude des propriétés d'un atome dans un champ magnétique (diamagnétisme, paramagnétisme, effet Zeeman). Difficulté moyenne, important par ses nombreuses applications.
E_{VII} : ÉTUDE DE QUELQUES ORBITALES ATOMIQUES. ORBITALES HYBRIDES	E_{VII} : complément destiné à introduire la notion d'orbitale atomique hybride, essentielle pour comprendre certaines propriétés de la liaison chimique. Pas de difficulté de principe, insiste sur l'aspect géométrique des fonctions d'onde.
F_{VII} : NIVEAUX DE VIBRATION-ROTATION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES	F_{VII} : application directe de la théorie du Chapitre VII à l'étude du spectre de vibration-rotation des molécules diatomiques hétéropolaires. Fait suite aux Compléments A_V (§ 1) et C_{VI} ; difficulté moyenne.
G_{VII} : EXERCICES	L'exercice 2 étudie l'influence d'un champ magnétique uniforme sur les niveaux d'un système physique simple, dans un cas soluble exactement ; il permet ainsi d'illustrer concrètement les considérations générales des Compléments C_{VII} et D_{VII} sur l'influence des termes paramagnétique et diamagnétique de l'hamiltonien.

Complément A_{VII}

Systèmes hydrogénoïdes

Les calculs du Chapitre VII, qui nous ont permis de trouver diverses propriétés physiques de l'atome d'hydrogène (niveaux d'énergie, extension des fonctions d'onde, etc.), se fondent sur le fait que le système étudié est constitué de deux particules (électron et proton) dont l'énergie d'attraction mutuelle est inversement proportionnelle à leur distance. En fait, il existe en physique de nombreux autres systèmes qui remplissent cette condition : le deutérium ou le tritium, le muonium, le positronium, les atomes muoniques, etc. Les résultats obtenus dans le Chapitre VII sont donc directement applicables à ces exemples ; il suffit pour cela de changer les constantes introduites dans les calculs (masses et charges des deux particules). C'est ce que nous allons faire dans ce complément, où nous étudierons plus particulièrement comment sont modifiés le rayon de Bohr et l'énergie d'ionisation E_I de chacun des systèmes considérés ; les fonctions d'onde associées à leurs états stationnaires et les énergies correspondantes seront alors obtenues en remplaçant, dans les formules (C-39) et (C-47) du Chapitre VII, a_0 et E_I par leurs nouvelles valeurs ; ces dernières donnent donc un ordre de grandeur de l'extension spatiale des fonctions d'onde et des énergies de liaison de ces systèmes.

Rappelons les expressions littérales de a_0 et E_I :

$$a_0 = \lambda\!\!\!^{-}_c \frac{1}{\alpha} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \tag{1}$$

$$E_I = \frac{1}{2}\mu c^2\,\alpha^2 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \tag{2}$$

où μ est la masse réduite du système électron-proton :

$$\mu = \mu(\mathrm{H}) = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e\left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \tag{3}$$

et e^2 caractérise l'intensité du potentiel $V(r)$ attractif :

$$V(r) = -\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{4}$$

Dans le cas de l'hydrogène, nous avons vu que :

$$a_0(\mathrm{H}) \simeq 0{,}52 \text{ Å} \tag{5a}$$

$$E_I = 13{,}6 \text{ eV} \simeq 2{,}2\ 10^{-18} \text{ J} \tag{5b}$$

Comment obtenir les valeurs correspondantes pour un système de deux particules quelconques, de masses m_1 et m_2, dont l'énergie d'attraction s'écrit :

$$V'(r) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{6}$$

(où Z est un paramètre sans dimensions) ? Il suffit pour cela de calculer la masse réduite μ du système en remplaçant dans (3) m_e et m_p par m_1 et m_2 :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{7a}$$

et de reporter le résultat obtenu dans (1) et (2) en prenant soin d'effectuer la substitution :

$$e^2 \Longrightarrow Z\,e^2 \tag{7b}$$

C'est ce que nous allons faire pour un certain nombre d'exemples physiques.

1. Systèmes hydrogénoïdes comprenant un électron

1-a. Systèmes électriquement neutres

α. Isotopes lourds de l'hydrogène

Les systèmes physiques les plus proches de l'atome d'hydrogène sont ses deux isotopes, le deutérium et le tritium. Pour ces atomes, le proton est remplacé par un noyau de même charge, mais comprenant soit un, soit deux neutrons en plus du proton. La masse du noyau de deuterium est approximativement $2m_p$, celle du noyau de tritium $3m_p$, et les masses réduites deviennent donc dans ces deux cas :

$$\mu(\text{deutérium}) \simeq m_e\left(1 - \frac{m_e}{2m_p}\right) \tag{8a}$$

$$\mu(\text{tritium}) \simeq m_e\left(1 - \frac{m_e}{3m_p}\right) \tag{8b}$$

Comme par ailleurs :

$$\frac{m_e}{m_p} \simeq \frac{1}{1\,836} \ll 1 \tag{9}$$

il est clair que les masses réduites relatives à l'hydrogène, au deutérium et au tritium sont très proches, et qu'on peut les remplacer par m_e sans faire une grande erreur.

Si l'on reporte soit (3), soit (8a), soit (8b) dans les formules (1) et (2), on voit que les rayons de Bohr et les énergies des atomes d'hydrogène, de deutérium et de tritium sont pratiquement les mêmes ; il existe toutefois de légères différences, en valeur relative de l'ordre du millième ; ces différences peuvent d'ailleurs aisément être décelées expérimentalement : par exemple, avec un spectrographe optique de résolution suffisante, on peut constater que les longueurs d'onde des raies lumineuses émises par des atomes d'hydrogène sont légèrement supérieures à celles des raies correspondantes pour des atomes de deutérium, elles-mêmes supérieures à celles

du tritium. Ce léger déplacement des longueurs d'onde émises est lié au fait que le noyau n'est pas infiniment lourd, et ne reste pas fixe tandis que l'électron se déplace ; on l'appelle "effet d'entraînement du noyau". Des expériences ont permis de vérifier que les formules (7a), (1) et (2) en rendent compte de façon très précise.

β. *Muonium*

Le muon est une particule dont les propriétés fondamentales sont les mêmes que celles de l'électron, mise à part une différence de masse (la masse m_μ du muon est voisine de 207 m_e) ; le muon n'est pas sensible aux forces nucléaires (interactions fortes). Il existe deux types de muons [1], le μ^- et le μ^+, dont les charges sont respectivement égales à celles de l'électron e^- et du positron e^+. Comme toute particule chargée, le muon est sensible aux interactions électromagnétiques.

On peut donc considérer un système physique formé par un muon μ^+ et un électron e^-, dont l'attraction électrostatique est la même que pour un proton et un électron, ce qui entraîne l'existence d'états liés. Il s'agit donc en quelque sorte d'un isotope léger de l'hydrogène, dans lequel le muon μ^+ remplace le proton ; cet "isotope" est appelé muonium (sa masse atomique est de l'ordre de $m_\mu/m_p \simeq 0{,}1$).

Il n'est pas difficile d'utiliser les résultats du Chapitre VII pour calculer l'énergie d'ionisation et le rayon de Bohr associés au muonium ; les formules (1), (2) et (7) donnent en effet :

$$a_0(\text{muonium}) = a_0(\text{H})\frac{1 + m_e/m_\mu}{1 + m_e/m_p} \simeq a_0(\text{H})\left(1 + \frac{1}{200}\right) \tag{10a}$$

$$E_I(\text{muonium}) = E_I(\text{H})\frac{1 + m_e/m_p}{1 + m_e/m_\mu} \simeq E_I(\text{H})\left(1 - \frac{1}{200}\right) \tag{10b}$$

Comme le muon est approximativement dix fois plus léger que le proton, l'effet d'entraînement du noyau est environ dix fois plus important pour le muonium que pour l'hydrogène ; cependant, l'électron étant nettement plus léger que le muon, cet effet reste faible, de l'ordre de 0,5%. Par exemple, les longueurs d'onde des raies optiques émises par le muonium doivent être proches de celles des raies correspondantes pour l'hydrogène. En fait, à l'heure actuelle, le spectre d'émission optique du muonium n'a pas encore pu être observé.

Expérimentalement, le muonium a été mis en évidence en utilisant le fait que cet "atome" n'est pas stable : le muon μ^+ se désintègre en émettant un positron et deux neutrinos, et la durée de vie du muonium est $2{,}2 \times 10^{-6}$ s. On détecte le positron issu de cette désintégration, qui est émis préférentiellement dans la direction du spin [2] du muon μ^+ (non-conservation de la parité dans les interactions faibles) ; la détection des positrons permet donc de déterminer expérimentalement cette direction. Comme d'autre part le spin du muon d'un atome de muonium est couplé à celui de l'électron (couplage de structure hyperfine ; *cf.* Chap. XII et compléments), sa fréquence de précession dans un champ magnétique est différente de celle d'un muon libre ; en mesurant cette fréquence, on peut donc mettre en évidence l'existence d'atomes de muonium.

1. Comme e^- et e^+, μ^- et μ^+ sont antiparticules l'une de l'autre.

2. Comme l'électron, le muon possède un spin 1/2 auquel est associé un moment magnétique $\mathbf{M}_\mu = \frac{q_\mu}{m_\mu}\mathbf{S}$.

L'étude du muonium, tant sur le plan théorique qu'expérimental, présente un très grand intérêt : les deux particules qui constituent ce système sont en effet insensibles aux interactions fortes et on peut calculer ses niveaux d'énergie (en particulier la structure hyperfine de l'état fondamental $1s$) avec une très grande précision, sans qu'intervienne aucune "correction nucléaire" (pour l'atome d'hydrogène au contraire, il faut tenir compte de la structure interne et de la polarisabilité du proton, qui sont dues aux interactions fortes). La comparaison entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux constitue un test très sévère de l'électrodynamique quantique. Une mesure récente de la structure hyperfine du muonium a ainsi conduit à l'une des meilleures déterminations actuelles de la constante de structure fine $\alpha = e^2/\hbar c$.

γ. *Positronium*

Le positronium est un système lié constitué d'un électron e^- et d'un positron e^+. Comme pour le muonium, on peut dire par extension qu'il s'agit d'un isotope de l'hydrogène, le proton étant remplacé par un positron. Cependant il faut noter que si, dans l'hydrogène, le proton (considérablement plus lourd que l'électron) reste presque immobile, il n'en est évidemment pas de même dans le positronium : en effet le positron, antiparticule de l'électron, a la même masse que ce dernier, et par suite également la même vitesse lorsque le centre de masse du positronium est fixe (*cf.* Fig. 1-b).

D'après (7a), la masse réduite associée au positronium est :

$$\mu(\text{positronium}) = \frac{m_e}{2} \tag{11}$$

On a donc :

$$a_0(\text{positronium}) \simeq 2\, a_0(\text{H}) \tag{12a}$$

$$E_I(\text{positronium}) \simeq \frac{1}{2}\, E_I(\text{H}) \tag{12b}$$

Donc, pour un état donné du positronium, la distance moyenne entre l'électron et le positron est le double de la distance entre l'électron et le proton pour l'état correspondant de l'atome d'hydrogène (*cf.* Fig. 1). Par contre, les différences entre les énergies des états stationnaires sont deux fois plus faibles et le spectre des raies optiques émises par le positronium s'obtient en doublant toutes les longueurs d'onde de celui de l'hydrogène.

Remarque:

Il ne faut pas déduire de la formule (12a) que le rayon du positronium est le double de celui de l'atome d'hydrogène. En effet, le rayon de Bohr donne une idée de l'extension des fonctions d'onde associées à la "particule relative" (*cf.* Chap. VII, § B), dont la position $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ est liée à la distance entre les deux particules et non à leur distance au centre de gravité G. La Figure 1 montre d'ailleurs clairement que l'atome d'hydrogène et le positronium ont des dimensions égales. De manière générale, tous les systèmes hydrogénoïdes dont le potentiel attractif est donné par (6) avec $Z = 1$ ont exactement le

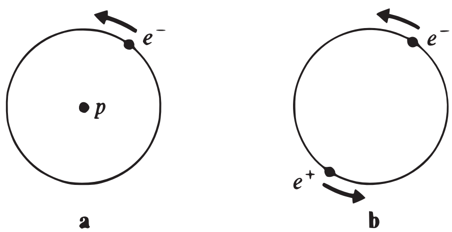


FIGURE *1* – *Représentations schématiques des atomes d'hydrogène (système électron + proton) et de positronium (système électron + positron). Le proton, étant beaucoup plus lourd que l'électron, coïncide pratiquement avec le centre de masse de l'atome d'hydrogène ; l'électron "tourne" autour du proton à une distance $a_0(H)$. Par contre, le positron a une masse égale à celle de l'électron ; ces particules tournent donc toutes deux autour de leur centre de masse, leur distance étant* $a_0(\text{positronium}) = 2a_0(H)$.

même rayon ; en effet, la formule (B-5) du Chapitre VII montre que :

$$\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_G = \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{r} = \frac{\mu}{m_1}\mathbf{r} \tag{13}$$

En utilisant (1) qui donne un ordre de grandeur de l'extension spatiale de la fonction d'onde $\varphi_{100}(\mathbf{r})$ du niveau fondamental, on voit que le "rayon" ρ de l'atome peut être défini par :

$$\rho = \frac{\hbar^2}{m_1 Z e^2} \tag{14}$$

où m_1 est la masse de la particule la plus légère (la particule la plus lourde évolue plus près du centre de gravité). Dans tous les systèmes considérés jusqu'ici, $Z = 1$ et $m_1 = m_e$; leurs rayons sont donc les mêmes. Nous verrons plus loin des cas où le rayon ρ est plus petit, soit que $m_1 \neq m_e$, soit que $Z \neq 1$.

Le spectre optique du positronium n'a été observé que tout récemment [référence (11.25)]. Par ailleurs, la structure (hyperfine) du niveau fondamental (due à l'interaction entre les moments magnétiques de l'électron et du positron) a été déterminée avec une grande précision (*cf.* Complément C_{XII}).

Le fait que le positronium soit, comme le muonium, un système purement électrodynamique (ni l'électron ni le positron ne sont sensibles aux interactions fortes) permet de comprendre l'importance qui s'attache à son étude théorique et expérimentale.

Signalons également que le positronium est un système instable : comme l'état fondamental est un état 1s, l'électron et le positron viennent au contact l'un de l'autre et s'annihilent en donnant deux ou trois photons suivant le niveau de structure hyperfine dans lequel ils se trouvent. L'étude des taux de désintégration correspondants présente également un grand intérêt pour l'électrodynamique quantique.

δ. Systèmes hydrogénoïdes en physique du solide

La physique atomique n'est pas le seul domaine d'application de la théorie développée au Chapitre VII. Par exemple, les "atomes donneurs" localisés dans

les semi-conducteurs constituent des systèmes approximativement hydrogénoïdes en physique du solide.

Considérons un cristal de silicium ; dans le réseau du silicium, chaque atome utilise ses quatre électrons de valence pour former quatre liaisons tétrahédriques avec ses voisins. Si un atome pentavalent comme le phosphore (atome donneur) s'introduit dans le réseau à la place d'un atome de silicium, il doit perdre un électron de valence, et sa charge globale devient positive ; il se comporte alors comme un centre qui peut retenir l'électron et former avec lui un système hydrogénoïde. En fait, la force qui agit sur l'électron ne peut pas être calculée directement par la loi de Coulomb dans le vide, car le silicium possède une forte constante diélectrique $\varepsilon \simeq 12$, de sorte qu'il faut remplacer (4) par :

$$V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{15}$$

En toute rigueur, il faudrait également remplacer la masse de l'électron par la "masse effective" m^* de l'électron dans le silicium qui, du fait des interactions avec les charges des noyaux du cristal, est différente de la masse de l'électron libre. Nous nous contenterons toutefois d'une discussion qualitative, en remarquant que l'effet de la valeur élevée de ε revient dans (15) à diminuer e^2, c'est-à-dire d'après (1) à augmenter d'un facteur de l'ordre de 10 le rayon de Bohr : l'impureté constituée par l'atome donneur est donc semblable à un très gros atome d'hydrogène, dont les fonctions d'onde s'étendent sur des distances nettement supérieures au pas du réseau du silicium.

Décrivons rapidement un autre système hydrogénoïde en physique du solide : l'exciton. Considérons un cristal semi-conducteur ; en l'absence de perturbation extérieure, les électrons externes des atomes qui forment le cristal sont tous dans des états appartenant à la "bande de valence" (on suppose la température suffisamment basse ; *cf.* Complément C_{XIV}). En éclairant le cristal de manière convenable on peut, par absorption d'un photon, faire passer un électron dans la "bande de conduction" (qui comprend un ensemble de niveaux d'énergies supérieures à celles de la bande de valence) ; il manque alors un électron dans la bande de valence. On peut raisonner comme si cette dernière contenait une particule de charge opposée à celle de l'électron, que l'on appelle un "trou". Le trou peut attirer l'électron de la bande de valence et former avec lui un système lié : l'exciton. L'exciton a, de même que l'hydrogène, une série de niveaux d'énergie entre lesquels il peut effectuer des transitions ; il peut être mis en évidence en mesurant l'absorption des radiations lumineuses par le cristal.

1-b. Ions hydrogénoïdes

L'atome d'hélium neutre est constitué de deux électrons et d'un noyau de charge positive $-2q_e$. Un tel système, qui comprend trois particules, ne peut être étudié dans le cadre de la théorie du Chapitre VII. Par contre, si un processus quelconque arrache un électron à l'atome d'hélium, il reste un ion He^+ qui est semblable à un atome d'hydrogène ; les seules différences sont la charge du noyau, double de celle du proton (l'ion possède au total une charge positive $-q_e$), et sa masse (qui, pour ^4He, est approximativement quatre fois celle du proton). Il existe, bien sûr, d'autres ions hydrogénoïdes : l'ion Li^{++} (l'atome de lithium ayant, lorsqu'il n'est pas ionisé, $Z = 3$ électrons), l'ion Be^{+++} ($Z = 4$), etc.

Considérons donc un système formé d'un noyau, de masse M et de charge positive $-Zq_e$, et d'un électron. Si l'on effectue la substitution (7b) dans (1) et (2), il vient :

$$a_0(Z) \simeq \frac{a_0(H)}{Z} \tag{16}$$

$$E_I(Z) \simeq Z^2\, E_I(H) \tag{17}$$

(comme $M \gg m_e$, on a négligé la différence entre la masse réduite de l'hydrogène et celle de l'ion hydrogénoïde étudié ; l'effet d'entraînement du noyau a en effet sur a_0 et E_I des conséquences négligeables devant celles dues aux variations de la charge). Les ions hydrogénoïdes sont donc tous plus petits que l'atome d'hydrogène, ce qui se comprend bien physiquement puisque le noyau et l'électron sont plus fortement liés ; de plus, leur énergie augmente rapidement avec Z (de façon quadratique) : par exemple, l'énergie qu'il faut fournir à un ion Li^{++} pour lui arracher son dernier électron est supérieure à 100 eV. C'est pourquoi les fréquences électromagnétiques susceptibles d'être émises ou absorbées par un ion hydrogénoïde tombent dans le domaine ultraviolet et même, lorsque Z est assez grand, dans le domaine des rayons X.

2. Systèmes hydrogénoïdes sans électron

Jusqu'ici, les systèmes que nous avons considérés comprennent tous un électron. Il existe toutefois de nombreuses autres particules ayant la même charge q_e, et susceptibles de former avec un noyau de charge $-Zq_e$ un système hydrogénoïde. Nous allons en donner quelques exemples. Les “atomes” que nous allons décrire ici sont bien sûr moins courants que les atomes “habituels” qui figurent dans la classification de Mendeleieff ; ils sont instables et, pour les étudier, il est nécessaire d'utiliser des accélérateurs de particules de haute énergie de façon à produire les particules nécessaires à leur formation. C'est pourquoi on les appelle parfois “atomes exotiques”.

2-a. Atomes muoniques

Nous avons déjà donné plus haut quelques caractéristiques essentielles du muon, et signalé l'existence du muon μ^-. Lorsque cette particule est attirée par un noyau atomique de charge positive, elle peut former avec lui un système lié appelé “atome muonique”[3].

Considérons par exemple l'atome muonique le plus simple, constitué d'un muon μ^- et d'un proton ; c'est un système neutre, dont le rayon de Bohr est :

$$a_0(\mu^-, p^+) \simeq \frac{\hbar^2}{m_\mu e^2} \simeq \frac{a_0(H)}{200} \tag{18}$$

et l'énergie d'ionisation :

$$E_I(\mu^-, p^+) \simeq \frac{m_\mu e^4}{2\hbar^2} \simeq 200\, E_I(H) \tag{19}$$

3. On pourrait également concevoir un système lié constitué par exemple d'un muon μ^+ et d'un muon μ^- ; étant donné toutefois la faible intensité des faisceaux de muons que l'on sait réaliser, un tel atome est difficile à produire et n'a encore jamais été observé.

Cet atome muonique a donc une taille de l'ordre de quelques millièmes d'angström ; son spectre s'obtient à partir de celui de l'hydrogène en divisant les longueurs d'onde par 200 ; il tombe donc dans le domaine des rayons X mous.

Que se produit-il si, au lieu de tourner autour d'un proton, le μ^- est capté par un noyau N de charge Z fois plus grande, comme par exemple le plomb pour lequel $Z = 82$ [4] ? Les formules (1) et (2) donnent alors :

$$a_0(\mu^-, N) \simeq \frac{a_0(H)}{200\,Z} \tag{20}$$

$$E_I(\mu^-, N) \simeq 200\,Z^2\,E_I(H) \tag{21}$$

En faisant dans ces formules $Z = 82$, on trouve pour les transitions de l'atome muonique de plomb des énergies égales à plusieurs MeV (1 MeV = 10^6 électron-volt) ; cependant, il faut bien voir que les formules (1) et (2) ne sont plus valables dans ce cas ; en effet, l'égalité (20) donnerait :

$$a_0(\mu^-, \text{Pb}) \simeq 3\ 10^{-5}\ \text{Å} = 3\ \text{Fermi} \tag{22}$$

c'est-à-dire une longueur légèrement inférieure au rayon du noyau de plomb. Les calculs du Chapitre VII ne sont donc plus valables ; en effet, ils sont basés sur la forme (6) du potentiel $V(r)$, qui n'est exacte [5] que lorsque les particules étudiées, situées à des distances grandes devant leurs dimensions, peuvent être considérées comme ponctuelles ; cette hypothèse, très bien réalisée pour l'hydrogène, ne l'est pas dans le cas étudié ici.

Cependant, les égalités (20) et (21) donnent un ordre de grandeur correct des énergies et du rayon de l'atome muonique de plomb ; les conséquences physiques de l'existence d'une extension spatiale non nulle du noyau ("effet de volume") seront étudiées plus en détail dans le Complément D_{XI}. Signalons toutefois dès maintenant qu'un des intérêts des atomes muoniques est précisément lié à ce type d'effets : le muon μ^- "explore" en quelque sorte la structure interne du noyau [6], et les niveaux d'énergie des atomes muoniques dépendent de la répartition des charges électriques et du magnétisme à l'intérieur du noyau (rappelons que le muon n'est pas sensible aux forces nucléaires) ; aussi l'étude de ces niveaux peut-elle fournir des renseignements très utiles en physique nucléaire.

2-b. Atomes hadroniques

Les "hadrons" sont les particules qui ont des interactions fortes, par opposition aux "leptons" qui n'y sont pas sensibles. L'électron et le muon, dont nous avons jusqu'ici étudié les états liés dans un potentiel coulombien, sont des leptons ; le proton, le neutron, les mésons comme le méson π, etc. sont des hadrons. Parmi ces

4. Un tel système peut être formé lorsqu'on envoie un faisceau de μ^- sur une cible d'atomes de plomb. Lorsqu'un μ^- est capturé par un noyau de plomb, il tourne autour de lui à une distancé approximativement 200 fois plus faible que les électrons des couches les plus profondes de l'atome ; aussi n'est-il pratiquement sensible qu'à la charge du noyau, de sorte que pour étudier les états de l'atome muonique, on peut ignorer simplement les électrons.

5. A l'intérieur du noyau, le potentiel est approximativement parabolique (*cf.* Compléments A_V, § 4, et D_{XI}).

6. La notion d'impénétrabilité de deux corps solides est macroscopique ; rien ne s'oppose, en mécanique quantique, à ce que les fonctions d'onde de deux particules de nature différente se recouvrent fortement.

derniers, ceux qui ont une charge électrique négative sont susceptibles de former avec un noyau atomique un système lié de type hydrogénoïde, que l'on appelle "atome hadronique". Par exemple, le système noyau-méson π^- donne un "atome pionique", le système noyau-particule Σ^- un "atome sigmaonique"[7], le système noyau-méson K^- un "atome kaonique", le système noyau-antiproton un "atome antiprotonique", etc. Tous les systèmes qui viennent d'être cités ont effectivement été observés et étudiés. Ils sont tous instables mais possèdent une durée de vie suffisamment longue pour que l'on puisse observer certaines de leurs raies spectrales. La théorie de l'atome d'hydrogène, qui ne tient compte que de l'interaction électrostatique entre les deux particules étudiées, ne s'applique bien sûr pas à de tels systèmes, où les interactions fortes jouent un rôle important ; cependant, comme elles ont une très courte portée, on peut les négliger pour étudier les états excités de l'atome hadronique (autres que les états s), où les deux particules sont éloignées ; la théorie du Chapitre VII est alors applicable, ainsi que les formules (1) et (2) qui, dans tous les cas, conduisent à des rayons de Bohr beaucoup plus faibles et des énergies beaucoup plus grandes que pour l'hydrogène. C'est ainsi que la mesure des fréquences spectrales émises par les atomes pioniques fournit une détermination très précise de la masse du méson π^-.

Références et conseils de lecture :

Atomes exotiques : voir la sous-section "atomes exotiques" de la section 11 de la bibliographie ; voir également Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Chap. XIX, § 7 ; Weissenberg (16.19), Chap. 4, § 2 et Chap. 6.

Excitons : Kittel (13.2), Chap. 17, p. 538 ; Ziman (13.3), § 6.7.

7. On parle quelquefois d'atome "mésique" pour désigner un système où intervient un méson. De même, le Σ^- étant un hypéron (particule plus lourde que le proton), on dit parfois que l'atome sigmaonique est un "atome hypéronique".

Complément B_{VII}

Exemple soluble de potentiel central : l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions

Nous allons examiner ici un cas particulier de potentiel central pour lequel l'équation radiale est exactement soluble : l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions. Nous avons déjà traité ce problème (Complément E_V) en considérant l'espace des états $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ comme le produit tensoriel $\mathcal{E}_x \otimes \mathcal{E}_y \otimes \mathcal{E}_z$, ce qui revient, dans la représentation $\{|r\rangle\}$, à séparer les variables en coordonnées cartésiennes : on obtient ainsi trois équations différentielles portant l'une sur la variable x, l'autre sur y et la troisième sur z. Nous nous proposons ici de chercher les états stationnaires qui sont également états propres de $\mathbf{L}^2$ et L_z, en séparant les variables en coordonnées polaires. Nous indiquerons ensuite comment les deux bases de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ obtenues par ces deux méthodes différentes sont reliées l'une à l'autre.

Nous étudierons également, dans le Complément A_{VIII}, les états stationnaires de moment cinétique bien défini d'une particule libre ; on peut considérer qu'il s'agit là d'un autre cas particulier de potentiel central $[V(r) \equiv 0]$ conduisant à une équation radiale exactement soluble.

Un oscillateur harmonique à trois dimensions est constitué par une particule (sans spin) de masse μ soumise au potentiel :

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}\mu \left[\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2\right] \tag{1}$$

où ω_x, ω_y et ω_z sont des constantes réelles positives. L'oscillateur est dit isotrope si :

$$\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega \tag{2}$$

Comme le potentiel (1) est la somme d'une fonction de x seul, une fonction de y seul et une fonction de z seul, on peut résoudre l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + V(\mathbf{R}) \tag{3}$$

en séparant, en représentation $\{|r\rangle\}$, les variables x, y et z. C'est ce qui a été fait dans le Complément E_V. On trouve alors que, pour un oscillateur isotrope, les niveaux d'énergie sont de la forme :

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega \tag{4}$$

où n est un entier positif ou nul quelconque ; le degré de dégénérescence g_n du niveau E_n vaut :

$$g_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2) \tag{5}$$

et les fonctions propres associées s'écrivent :

$$\varphi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{3/4} \frac{1}{\sqrt{2^{n_x+n_y+n_z} n_x! n_y! n_z!}} \, \mathrm{e}^{-\frac{\beta^2}{2}(x^2+y^2+z^2)} \\ \times H_{n_x}(\beta x)\, H_{n_y}(\beta y)\, H_{n_z}(\beta z) \quad (6)$$

avec :

$$\beta = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \quad (7)$$

[$H_p(u)$ désigne le polynôme d'Hermite de degré p ; *cf.* Complément B_V] ; φ_{n_x,n_y,n_z} est fonction propre de l'hamiltonien H avec la valeur propre E_n telle que :

$$n = n_x + n_y + n_z \quad (8)$$

Si l'oscillateur considéré est isotrope [1], le potentiel (1) n'est fonction que de la distance r de la particule à l'origine des coordonnées :

$$V(r) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 \quad (9)$$

Par conséquent, les trois composantes du moment cinétique orbital $\mathbf{L}$ sont des constantes du mouvement. Nous nous proposons de chercher ici les états propres communs à H, $\mathbf{L}^2$ et L_z. On pourrait pour cela procéder, comme dans le Complément D_{VI}, en introduisant les opérateurs liés aux quanta circulaires droits et gauches, et aux quanta "longitudinaux" correspondant au troisième degré de liberté suivant Oz (le principe du raisonnement est donné à la fin de ce complément). Nous allons plutôt illustrer sur cet exemple la méthode développée au Chapitre VII (§ A), et résoudre l'équation radiale par la méthode polynômiale.

1. Résolution de l'équation radiale

Pour une valeur fixée du nombre quantique l, les fonctions radiales $R_{k,l}(r)$ et les énergies $E_{k,l}$ sont données par l'équation [*cf.* relation (A-21) du Chapitre VII] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r + \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right] R_{k,l}(r) = E_{k,l}\, R_{k,l}(r) \quad (10)$$

Posons :

$$R_{k,l}(r) = \frac{1}{r}u_{k,l}(r) \quad (11a)$$

$$\varepsilon_{k,l} = \frac{2\mu E_{k,l}}{\hbar^2} \quad (11b)$$

L'équation (10) devient alors :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \beta^4 r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} + \varepsilon_{k,l}\right] u_{k,l}(r) = 0 \quad (12)$$

1. La séparation des variables polaires r, θ, φ n'est possible que pour un oscillateur isotrope.

[où β est la constante définie en (7)] ; il faut lui adjoindre la condition à l'origine :

$$u_{k,l}(0) = 0 \tag{13}$$

Pour r grand, (12) se réduit pratiquement à :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \beta^4 r^2\right] u_{k,l}(r) \underset{r\to\infty}{\simeq} 0 \tag{14}$$

Le comportement asymptotique des solutions de l'équation (12) est donc dominé par $\mathrm{e}^{\beta^2 r^2/2}$ ou $\mathrm{e}^{-\beta^2 r^2/2}$; seul le second est acceptable physiquement. Ceci nous amène à changer de fonction :

$$u_{k,l}(r) = \mathrm{e}^{-\beta^2 r^2/2} y_{k,l}(r) \tag{15}$$

On trouve facilement que $y_{k,l}(r)$ doit vérifier :

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}\, y_{k,l} - 2\beta^2 r \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\, y_{k,l} + \left[\varepsilon_{k,l} - \beta^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] y_{k,l} = 0 \tag{16a}$$

$$y_{k,l}(0) = 0 \tag{16b}$$

Cherchons alors $y_{k,l}(r)$ sous forme d'un développement en puissances de r :

$$y_{k,l}(r) = r^s \sum_{q=0}^{\infty} a_q\, r^q \tag{17}$$

où, par définition, a_0 est le coefficient du premier terme non nul :

$$a_0 \neq 0 \tag{18}$$

Lorsqu'on reporte le développement (17) dans l'équation (16a), le terme de plus bas degré est en r^{s-2} ; son coefficient est nul si :

$$[s(s-1) - l(l+1)]a_0 = 0 \tag{19}$$

Compte tenu des conditions (18) et (16b), la seule manière de vérifier l'égalité (19) est de prendre :

$$s = l + 1 \tag{20}$$

(ce résultat était prévisible ; *cf.* § A-2-c du Chapitre VII). Le terme suivant dans le développement de l'équation (16a) est en r^{s-1}, et son coefficient vaut :

$$[s(s+1) - l(l+1)]a_1 \tag{21}$$

s étant déjà fixé par (20), ce coefficient ne peut s'annuler que si :

$$a_1 = 0 \tag{22}$$

Egalons enfin à zéro le coefficient du terme général en r^{q+s} :

$$[(q+s+2)(q+s+1) - l(l+1)]a_{q+2} + [\varepsilon_{k,l} - \beta^2 - 2\beta^2(q+s)]a_q = 0 \tag{23}$$

c'est-à-dire, compte tenu de (20) :

$$(q+2)(q+2l+3)a_{q+2} = [(2q+2l+3)\beta^2 - \varepsilon_{k,l}]a_q \tag{24}$$

On obtient donc une relation de récurrence entre les coefficients a_q du développement (17).

Notons tout d'abord que cette relation de récurrence, combinée au résultat (22), implique que *tous les coefficients a_q de rang q impair sont nuls. Quant aux coefficients de rang pair, ils sont a priori tous proportionnels à a_0. Si la valeur de* $\varepsilon_{k,l}$ est telle qu'aucun entier q n'annule le crochet du second membre de (24), on trouve la solution $y_{k,l}$ de (16) sous forme d'une série entière infinie, pour laquelle :

$$\frac{a_{q+2}}{a_q} \underset{q\to\infty}{\sim} \frac{2\beta^2}{q} \tag{25}$$

Ce comportement coïncide avec celui des coefficients qui apparaissent dans le développement de la fonction $e^{\beta^2 r^2}$. En effet :

$$e^{\beta^2 r^2} = \sum_{p=0}^{\infty} c_{2p}\, r^{2p} \tag{26}$$

avec :

$$c_{2p} = \frac{\beta^{2p}}{p!} \tag{27}$$

et par conséquent :

$$\frac{c_{2p+2}}{c_{2p}} \underset{p\to\infty}{\sim} \frac{\beta^2}{p} \tag{28}$$

Comme c'est $2p$ qui correspond à l'entier pair q du développement de $y_{k,l}$, (28) est bien identique à (25). On peut en déduire que, si la formule (17) contient effectivement un nombre infini de termes, le comportement asymptotique de $y_{k,l}$ est dominé par $e^{\beta^2 r^2}$, ce qui rend cette fonction inacceptable physiquement [*cf.* relation (15)].

Les seuls cas intéressants du point de vue physique sont donc ceux où il existe un entier pair, positif ou nul, k tel que :

$$\varepsilon_{k,l} = (2k+2l+3)\beta^2 \tag{29}$$

La relation de récurrence (24) indique en effet que les coefficients de rang pair supérieur à k sont alors nuls ; comme il en est de même pour tous les coefficients de rang impair quelconque, le développement (17) se réduit à un polynôme, et la fonction radiale $u_{k,l}(r)$ donnée par (15) décroît exponentiellement à l'infini.

2. Niveaux d'énergie et fonctions d'onde stationnaires

Compte tenu des définitions (7) et (11b), l'égalité (29) donne les énergies $E_{k,l}$ associées à une valeur donnée de l :

$$E_{k,l} = \hbar\omega\left(k + l + \frac{3}{2}\right) \tag{30}$$

où k est un entier pair, positif ou nul, quelconque. Comme $E_{k,l}$ ne dépend en fait que de la somme :

$$n = k + l \tag{31}$$

il apparaît des dégénérescences accidentelles : les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions sont de la forme :

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega \tag{32}$$

l est un entier positif ou nul quelconque, et k un entier pair positif ou nul quelconque ; n peut donc prendre toutes les valeurs entières positives ou nulles ; on retrouve le résultat (4).

Fixons-nous une énergie E_n, c'est-à-dire un entier n positif ou nul. Les valeurs de k et l que l'on peut lui associer d'après (31) sont les suivantes :

$$(k,l) = (0,n), \quad (2,n-2), \dots (n-2,2), (n,0) \quad \text{si } n \text{ est pair} \tag{33a}$$

$$(k,l) = (0,n), \quad (2,n-2), \dots (n-3,3), (n-1,1) \quad \text{si } n \text{ est impair} \tag{33b}$$

On en déduit immédiatement les valeurs de l associées aux premières valeurs de n :

$$\begin{aligned} n &= 0 : l = 0 \\ n &= 1 : l = 1 \\ n &= 2 : l = 0, 2 \\ n &= 3 : l = 1, 3 \\ n &= 4 : l = 0, 2, 4 \end{aligned} \tag{34}$$

La Figure 1 représente, avec les mêmes conventions que pour l'atome d'hydrogène (*cf.* Figure 4 du Chapitre VII), les premiers niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions.

Pour chaque couple (k,l), il existe une fonction radiale $u_{k,l}(r)$ et une seule, c'est-à-dire $(2l+1)$ fonctions propres communes à H, $\mathbf{L}^2$ et L_z :

$$\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{35}$$

Par conséquent, le degré de dégénérescence de l'énergie E_n considérée vaut :

$$g_n = \sum_{l=0,2,\dots,n} (2l+1) \qquad \text{si } n \text{ est pair} \tag{36a}$$

$$g_n = \sum_{l=1,3,\dots,n} (2l+1) \qquad \text{si } n \text{ est impair} \tag{36b}$$

Ces sommes se calculent facilement, et redonnent le résultat (5) :

$$\text{pour } n \text{ pair :} \qquad g_n = \sum_{p=0}^{n/2} (4p+1) = \frac{1}{2}(n+1)(n+2) \tag{37a}$$

$$\text{pour } n \text{ impair :} \qquad g_n = \sum_{p=0}^{(n-1)/2} (4p+3) = \frac{1}{2}(n+1)(n+2) \tag{37b}$$

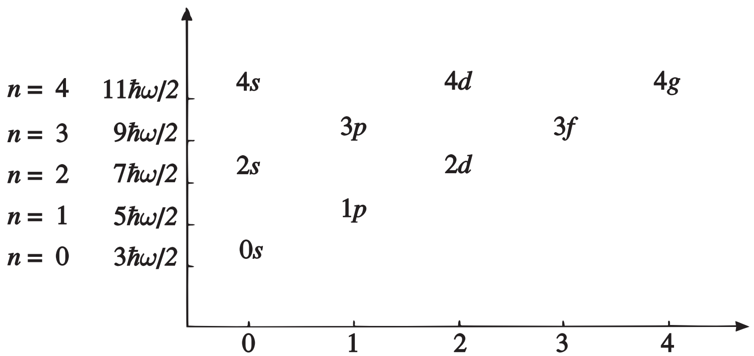


FIGURE *1 – Premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique à trois dimensions. Lorsque n est pair, l peut prendre* $\frac{n}{2}+1$ *valeurs :* $l = n,\ n-2,\ \ldots\ 0$. *Lorsque n est impair, l peut prendre* $\frac{n+1}{2}$ *valeurs :* $l = n, n-2, ..., 1$. *Compte tenu des valeurs possibles pour* $m(-l \leq m \leq l)$*, le degré de dégénérescence du niveau* E_n *est* $\frac{(n+1)(n+2)}{2}$.

Pour chacun des couples (k, l) donnés en (33), les résultats du § 1 permettent de déterminer (au facteur a_0 près) la fonction radiale $u_{k,l}(r)$ correspondante, et donc les $(2l+1)$ fonctions propres communes à H et $\mathbf{L}^2$, de valeurs propres E_n et $l(l+1)\hbar^2$. Nous allons par exemple calculer les fonctions d'onde ainsi associées aux trois niveaux d'énergie les plus bas.

Pour le niveau fondamental $E_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega$, on a forcément :

$$k = l = 0 \tag{38}$$

$y_{0,0}(r)$ se réduit alors à $a_0 r$. Si l'on prend a_0 réel et positif, la fonction $\varphi_{k=l=m=0}$ normalisée s'écrit :

$$\varphi_{0,0,0}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{3/4} \mathrm{e}^{-\beta^2 r^2/2} \tag{39}$$

Comme le niveau fondamental n'est pas dégénéré ($g_0 = 1$), $\varphi_{0,0,0}$ coïncide avec la fonction $\varphi_{n_x=n_y=n_z=0}$ que l'on trouve en séparant les variables cartésiennes x, y, z [*cf.* formule (6)].

Au premier niveau excité $E_1 = \frac{5}{2}\hbar\omega$, trois fois dégénéré, est encore associé un seul couple (k, l) :

$$\begin{cases} k = 0 \\ l = 1 \end{cases} \tag{40}$$

et $y_{0,1} = a_0 r^2$. Les trois fonctions de la base définie par $\mathbf{L}^2$ et L_z sont donc :

$$\varphi_{0,1,m}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{8}{3}}\,\frac{\beta^{3/2}}{\pi^{1/4}}\;\beta r\,\mathrm{e}^{-\beta^2 r^2/2}\;Y_1^m(\theta,\varphi) \qquad m = 1, 0, -1 \tag{41}$$

On sait [*cf.* Complément $\mathrm{A_{VI}}$, formules (32)] que les harmoniques sphériques Y_1^m sont telles que :

$$\begin{aligned} r\,Y_1^0(\theta,\varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\;z \\ \frac{r}{\sqrt{2}}\left[Y_1^{-1} - Y_1^1\right] &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\;x \\ \frac{r}{\sqrt{2}}\left[Y_1^{-1} + Y_1^1\right] &= -i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\;y \end{aligned} \tag{42}$$

et que le polynôme d'Hermite de degré 1 s'écrit [*cf.* Complément $\mathrm{B_{VI}}$, formules (18)] :

$$H_1(u) = 2u \tag{43}$$

Par conséquent, on voit facilement que les trois fonctions $\varphi_{0,1,m}$ sont reliées aux fonctions φ_{n_x,n_y,n_z} de la base (6) par les égalités :

$$\begin{aligned} \varphi_{n_x=0,n_y=0,n_z=1} &= \varphi_{k=0,l=1,m=0} \\ \varphi_{n_x=1,n_y=0,n_z=0} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{k=0,l=1,m=-1} - \varphi_{k=0,l=1,m=1}\right] \\ \varphi_{n_x=0,n_y=1,n_z=0} &= \frac{i}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{k=0,l=1,m=-1} + \varphi_{k=0,l=1,m=1}\right] \end{aligned} \tag{44}$$

Considérons enfin le deuxième niveau excité, d'énergie $E_2 = \frac{7}{2}\hbar\omega$. Il est six fois dégénéré, et les nombres quantiques k et l peuvent prendre les valeurs :

$$k = 0, \quad l = 2 \tag{45a}$$

$$k = 2, \quad l = 0 \tag{45b}$$

La fonction $y_{0,2}(r)$ correspondant aux valeurs (45a) est simplement $a_0 r^3$. Pour les valeurs (45b), $y_{2,0}$ comprend deux termes ; on trouve facilement à partir de (24) et (29) :

$$y_{2,0}(r) = a_0 r\left[1 - \frac{2}{3}\beta^2 r^2\right] \tag{46}$$

Les six fonctions de base dans le sous-espace propre associé à E_2 sont ainsi obtenues sous la forme :

$$\varphi_{0,2,m}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{16}{15}}\,\frac{\beta^{3/2}}{\pi^{1/4}}\,\beta^2 r^2\;\mathrm{e}^{-\beta^2 r^2/2}\,Y_2^m(\theta,\varphi) \qquad m = 2, 1, 0, -1, -2 \tag{47a}$$

$$\varphi_{2,0,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{2}}\,\frac{\beta^{3/2}}{\pi^{3/4}}\left(1 - \frac{2}{3}\beta^2 r^2\right)\mathrm{e}^{-\beta^2 r^2/2} \tag{47b}$$

Connaissant l'expression explicite des harmoniques sphériques [formules (33) du Complément A_{VI}] et des polynômes d'Hermite [formules (18) du Complément B_V], on démontre aisément les égalités suivantes :

$$\begin{aligned}
&\varphi_{k=2,l=0,m=0} = -\sqrt{\frac{1}{3}}\left[\varphi_{n_x=2,n_y=0,n_z=0} + \varphi_{n_x=0,n_y=2,n_z=0} + \varphi_{n_x=0,n_y=0,n_z=2}\right] \\
&\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{k=0,l=2,m=2} + \varphi_{k=0,l=2,m=-2}\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{n_x=2,n_y=0,n_z=0} - \varphi_{n_x=0,n_y=2,n_z=0}\right] \\
&\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{k=0,l=2,m=2} - \varphi_{k=0,l=2,m=-2}\right] = i\varphi_{n_x=1,n_y=1,n_z=0} \\
&\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{k=0,l=2,m=1} - \varphi_{k=0,l=2,m=-1}\right] = -\varphi_{n_x=1,n_y=0,n_z=1} \\
&\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{k=0,l=2,m=1} + \varphi_{k=0,l=2,m=-1}\right] = -i\varphi_{n_x=0,n_y=1,n_z=1} \\
&\varphi_{k=0,l=2,m=0} = \sqrt{\frac{2}{3}}\left[\varphi_{n_x=0,n_y=0,n_z=2} - \frac{1}{2}\varphi_{n_x=2,n_y=0,n_z=0} - \frac{1}{2}\varphi_{n_x=0,n_y=2,n_z=0}\right]
\end{aligned} \tag{48}$$

Remarque:

Comme nous l'avons déjà signalé au début de ce complément, on peut appliquer à l'oscillateur isotrope à trois dimensions une méthode analogue à celle qui a été développée dans le Complément D_{VI}. Si a_x, a_y et a_z sont les opérateurs d'annihilation agissant dans les espaces d'états $\mathcal{E}_x$, $\mathcal{E}_y$ et $\mathcal{E}_z$ respectivement, on définit :

$$a_d = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y) \tag{49a}$$

$$a_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y) \tag{49b}$$

et on montre que a_d et a_g se comportent comme des opérateurs d'annihilation indépendants (Complément D_{VI}, § 3-b). On peut alors exprimer l'hamiltonien H et les opérateurs de moment cinétique en fonction de a_d, a_g, a_z et de leurs adjoints :

$$H = \hbar\omega\left(N_d + N_g + N_z + \frac{3}{2}\right) \tag{50a}$$

$$L_z = \hbar\left(N_d - N_g\right) \tag{50b}$$

$$L_+ = \hbar\sqrt{2}\left(a_z^\dagger a_g - a_d^\dagger a_z\right) \tag{50c}$$

$$L_- = \hbar\sqrt{2}\left(a_g^\dagger a_z - a_z^\dagger a_d\right) \tag{50d}$$

Les vecteurs propres $|\chi_{n_d,n_g,n_z}\rangle$ communs aux observables N_d, N_g et N_z sont obtenus par action des opérateurs de création $a_d^\dagger$, $a_g^\dagger$ et $a_z^\dagger$ sur l'état

fondamental $|0,0,0\rangle$ de l'hamiltonien H [cet état est unique à un facteur près ; *cf.* formules (6) et (39)] :

$$|\chi_{n_d,n_g,n_z}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_d!n_g!n_z!}}(a_d^\dagger)^{n_d}(a_g^\dagger)^{n_g}(a_z^\dagger)^{n_z}|0,0,0\rangle \tag{51}$$

D'après (50a) et (50b), $|\chi_{n_d,n_g,n_z}\rangle$ est vecteur propre de H et L_z avec les valeurs propres $(n_d + n_g + n_z + 3/2)\hbar\omega$ et $(n_d - n_g)\hbar$. Le sous-espace propre $\mathcal{E}_n$ associé à une énergie donnée E_n peut donc être engendré par l'ensemble des vecteurs $|\chi_{n_d,n_g,n_z}\rangle$ tels que :

$$n_d + n_g + n_z = n \tag{52}$$

Parmi ceux-ci, le ket $|\chi_{n,0,0}\rangle$ est vecteur propre de L_z avec la valeur propre $n\hbar$, la plus grande qui soit compatible avec E_n ; ce ket vérifie [d'après (50c)] :

$$L_+|\chi_{n,0,0}\rangle = 0 \tag{53}$$

Par conséquent [2], il est vecteur propre de $\mathbf{L}^2$ avec la valeur propre $n(n+1)\hbar^2$, et l'on peut l'identifier avec le ket de la base $\{|\varphi_{k,l,m}\rangle\}$ tel que :

$$\begin{aligned} &k + l = n \\ &l = m = n \end{aligned} \tag{54}$$

Donc :

$$|\varphi_{k=0,l=n,m=n}\rangle = |\chi_{n_d=n,n_g=0,n_z=0}\rangle \tag{55}$$

L'application de l'opérateur L_- [formule (50d)] aux deux membres de l'égalité (55) donne aisément :

$$|\varphi_{0,n,n-1}\rangle = -|\chi_{n-1,0,1}\rangle \tag{56}$$

La valeur propre $(n-2)\hbar$ de L_z est, contrairement aux deux précédentes, deux fois dégénérée dans $\mathcal{E}_n$: il lui correspond les deux vecteurs orthogonaux $|\chi_{n-2,0,2}\rangle$ et $|\chi_{n-1,1,0}\rangle$; en utilisant encore (50d) pour appliquer L_- à (56), on trouve que :

$$|\varphi_{0,n,n-2}\rangle = \sqrt{\frac{2(n-1)}{2n-1}}|\chi_{n-2,0,2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2n-1}}|\chi_{n-1,1,0}\rangle \tag{57}$$

On peut montrer que l'action de L_+ sur la combinaison linéaire orthogonale à (57) donne le vecteur nul ; cette combinaison linéaire est donc forcément vecteur propre de $\mathbf{L}^2$ avec la valeur propre $(n-2)(n-1)\hbar^2$, ce qui donne, à un facteur de phase près :

$$|\varphi_{2,n-2,n-2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2n-1}}|\chi_{n-2,0,2}\rangle + \sqrt{\frac{2(n-1)}{2n-1}}|\chi_{n-1,1,0}\rangle \tag{58}$$

2. Ce résultat découle immédiatement de l'égalité (C-7b) du Chapitre VI qui, appliquée à $|\chi_{n,0,0}\rangle$, donne :

$$\mathbf{L}^2|\chi_{n,0,0}\rangle = \hbar^2(n^2+n)|\chi_{n,0,0}\rangle$$

On relie ainsi, de proche en proche[3], les deux bases $\{|\chi_{n_d,n_g,n_z}\rangle\}$ et $\{|\varphi_{k,l,m}\rangle\}$. Bien entendu, en remplaçant dans (51) $a_d^\dagger$ et $a_g^\dagger$ en fonction de $a_x^\dagger$ et $a_y^\dagger$, on peut exprimer $|\chi_{n_d,n_g,n_z}\rangle$ comme combinaison linéaire des vecteurs $|\varphi_{n_x,n_y,n_z}\rangle$ dont les fonctions d'onde sont données en (6).

Références et conseils de lecture :

Autres exemples solubles (puits "carré sphérique", etc.), Messiah (1.17), Chap. IX, § 10 ; Schiff (1.18), § 15 ; voir également Flügge (1.24), §§ 58 à 79.

3. Un raisonnement analogue à celui que nous venons d'esquisser sera utilisé au Chapitre X pour composer deux moments cinétiques.

Complément C_{VII}

Courants de probabilité associés aux états stationnaires de l'atome d'hydrogène

Les fonctions d'onde normées $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ associées aux états stationnaires de l'atome d'hydrogène ont été déterminées dans le Chapitre VII ; $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ est le produit de l'harmonique sphérique $Y_l^m(\theta,\varphi)$ par la fonction $R_{n,l}(r)$ calculée au § C-3 de ce chapitre :

$$\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{1}$$

Les variations dans l'espace de la densité de probabilité de présence :

$$\rho_{n,l,m}(\mathbf{r}) = |\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})|^2 \tag{2}$$

ont été ensuite étudiées, au moins en ce qui concerne les niveaux d'énergie les plus bas.

Il importe cependant de comprendre qu'un état stationnaire n'est pas caractérisé par la seule valeur de la densité de probabilité $\rho_{n,l,m}(\mathbf{r})$ en tout point de l'espace ; il faut également lui associer un courant de probabilité dont l'expression est :

$$\mathbf{J}_{n,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2\mu i}\varphi^*_{n,l,m}(\mathbf{r})\,\boldsymbol{\nabla}\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) + c.c. \tag{3}$$

[nous supposons ici que le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ est nul ; μ désigne la masse de la particule].

On peut ainsi faire correspondre à l'état quantique d'une particule un fluide (appelé "fluide de probabilité") dont la densité en chaque point de l'espace est $\rho(\mathbf{r})$; ce fluide n'est pas figé mais est animé d'un mouvement d'écoulement caractérisé par la densité de courant $\mathbf{J}$. Dans un état stationnaire, ρ et $\mathbf{J}$ ne dépendent pas du temps : le mouvement d'écoulement est permanent.

Pour compléter les résultats du Chapitre VII sur les propriétés physiques des états stationnaires de l'atome d'hydrogène, nous allons étudier dans ce complément les courants de probabilité $\mathbf{J}_{n,l,m}(\mathbf{r})$.

1. Expression générale du courant de probabilité

Considérons une fonction d'onde normée quelconque $\psi(\mathbf{r})$; introduisons les quantités réelles $\alpha(\mathbf{r})$ [module de $\psi(\mathbf{r})$] et $\xi(\mathbf{r})$ [argument de $\psi(\mathbf{r})$] en posant :

$$\psi(\mathbf{r}) = \alpha(\mathbf{r})\,e^{i\xi(\mathbf{r})} \tag{4}$$

avec :

$$\alpha(\mathbf{r}) \geq 0 \quad ; \qquad 0 \leq \xi(\mathbf{r}) < 2\pi \tag{5}$$

Si l'on reporte (4) dans les expressions de la densité de probabilité $\rho(\mathbf{r})$ et du courant $\mathbf{J}(\mathbf{r})$, on obtient [en supposant toujours le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ nul] :

$$\rho(\mathbf{r}) = \alpha^2(\mathbf{r}) \tag{6}$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{\mu}\alpha^2(\mathbf{r})\, \boldsymbol{\nabla}\xi(\mathbf{r}) \tag{7}$$

Donc, $\rho(\mathbf{r})$ ne dépend que du module de la fonction d'onde, alors que $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ fait intervenir sa phase [par exemple, $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ est nul si cette phase est constante dans tout l'espace].

Remarque:

Si la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ est donnée, il est évident que $\rho(\mathbf{r})$ et $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ sont parfaitement déterminés. Réciproquement, correspond-il toujours une fonction $\psi(\mathbf{r})$ et une seule à des valeurs données de $\rho(\mathbf{r})$ et $\mathbf{J}(\mathbf{r})$?

D'après (6), le module $\alpha(\mathbf{r})$ de la fonction d'onde s'obtient immédiatement à partir de $\rho(\mathbf{r})$ [1] ; quant à l'argument $\xi(\mathbf{r})$, il doit satisfaire à l'équation :

$$\boldsymbol{\nabla}\xi(\mathbf{r}) = \frac{\mu}{\hbar}\frac{\mathbf{J}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \tag{8}$$

On sait qu'une telle équation n'a de solution que si :

$$\boldsymbol{\nabla} \times \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} = \mathbf{0} \tag{9}$$

Elle admet alors une infinité de solutions, qui diffèrent entre elles par une constante. Cette dernière correspondant à un facteur de phase global, il s'ensuit que, si la condition (9) est satisfaite, la fonction d'onde de la particule est parfaitement déterminée par la donnée de $\rho(\mathbf{r})$ et $\mathbf{J}(\mathbf{r})$; si la condition (9) n'est pas réalisée, il n'existe pas de fonction d'onde correspondant aux valeurs de $\rho(\mathbf{r})$ et $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ considérées.

2. Application aux états stationnaires de l'atome d'hydrogène

2-a. Structure du courant de probabilité

Lorsque la fonction d'onde a la forme (1), où $R_{n,l}(r)$ est une fonction réelle et $Y_l^m(\theta,\varphi)$ le produit de $\mathrm{e}^{im\varphi}$ par une fonction réelle, on a :

$$\begin{aligned} \alpha_{n,l,m}(\mathbf{r}) &= |R_{n,l}(r)|\,|Y_l^m(\theta,\varphi)| \\ \xi_{n,l,m}(\mathbf{r}) &= m\varphi \end{aligned} \tag{10}$$

En appliquant la formule (7) et en utilisant l'expression du gradient en coordonnées polaires, on obtient :

$$\mathbf{J}_{n,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{\mu}\, m\, \frac{\rho_{n,l,m}(\mathbf{r})}{r\sin\theta}\; \mathbf{e}_\varphi(\mathbf{r}) \tag{11}$$

1. Bien entendu, pour pouvoir représenter une densité de probabilité, $\rho(\mathbf{r})$ doit être partout positive.

$\mathbf{e}_\varphi(\mathbf{r})$ est le vecteur unitaire perpendiculaire à Oz et $\mathbf{r}$ (et formant avec Oz et $\mathbf{r}$ un trièdre direct).

L'allure des variations du courant de probabilité dans un plan perpendiculaire à Oz est représentée sur la Figure 1.

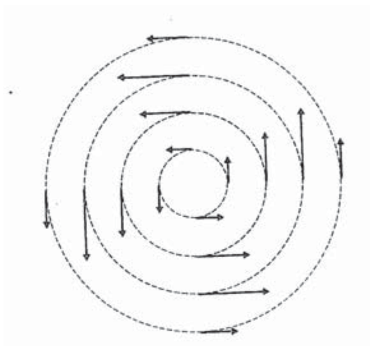


FIGURE *1 – Structure, dans un plan perpendiculaire à Oz, du courant de probabilité associé à un état stationnaire $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ de l'atome d'hydrogène. L'indice m repère la valeur propre $m\hbar$ de L_z ; si $m > 0$, le fluide de probabilité tourne dans le sens direct autour de Oz, si $m < 0$ dans le sens rétrograde ; si $m = 0$, le courant de probabilité est nul en tout point de l'espace.*

D'après (11) le courant est, en chaque point M, perpendiculaire au plan défini par M et l'axe Oz : le fluide de probabilité tourne autour de Oz. Comme $|\mathbf{J}|$ n'est pas proportionnel à $r\sin\theta\ \rho(\mathbf{r})$, il ne s'agit pas d'une "rotation en bloc". On peut interpréter la valeur propre $m\hbar$ de l'observable L_z comme le moment cinétique classique associé à ce mouvement de rotation du fluide de probabilité. En effet, la contribution de l'élément de volume d^3r, situé au point $\mathbf{r}$, au moment cinétique par rapport à l'origine s'écrit :

$$\mathrm{d}\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mu\mathbf{r} \times \mathbf{J}_{n,l,m}(\mathbf{r})\ \mathrm{d}^3r \tag{12}$$

Par symétrie, la résultante de tous ces moments élémentaires est dirigée suivant Oz ; sa mesure algébrique vaut :

$$\mathcal{L}_z = \mu \int \mathrm{d}^3r\, \mathbf{e}_z \cdot [\mathbf{r} \times \mathbf{J}_{n,l,m}(\mathbf{r})] \tag{13}$$

A partir de l'expression (11) de $\mathbf{J}_{n,l,m}(\mathbf{r})$, on trouve facilement :

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_z &= \mu \int \mathrm{d}^3r\ \ r|\mathbf{J}_{n,l,m}(\mathbf{r})|\sin\theta \\ &= m\hbar \int \mathrm{d}^3r\, \rho_{n,l,m}(\mathbf{r}) \\ &= m\hbar\end{aligned} \tag{14}$$

2-b. Effet d'un champ magnétique

Les résultats obtenus jusqu'ici ne sont valables que si le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ est nul ; examinons ce qui se produit lorsque ce n'est pas le cas. Supposons par exemple que l'on plonge l'atome d'hydrogène dans un champ magnétique $\mathbf{B}$ uniforme. On peut décrire ce dernier au moyen du potentiel vecteur :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B} \tag{15}$$

Quel est alors le courant de probabilité associé au niveau fondamental ?

Pour simplifier, nous allons également supposer que le champ magnétique **B** ne modifie pas la fonction d'onde du niveau fondamental[2]. Le calcul du courant de probabilité peut alors être fait à partir de l'expression générale de **J** [*cf.* relation (D-20) du Chapitre III], ce qui donne ici :

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_{n,l,m}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2\mu}\left\{\varphi^*_{n,l,m}(\mathbf{r})\left[\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla} - q\mathbf{A}(\mathbf{r})\right]\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) + c.c.\right\}\\ &= \frac{1}{\mu}\rho_{n,l,m}(\mathbf{r})\left[\hbar\boldsymbol{\nabla}\xi_{n,l,m}(\mathbf{r}) - q\mathbf{A}(\mathbf{r})\right]\end{aligned} \tag{16}$$

Pour l'état fondamental et un champ **B** dirigé suivant Oz, nous obtenons en utilisant (15) :

$$\mathbf{J}_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{\omega_c}{2}\rho_{1,0,0}(\mathbf{r})\,\mathbf{e}_z \times \mathbf{r} \tag{17}$$

où la pulsation cyclotron ω_c est définie par :

$$\omega_c = -\frac{qB}{\mu} \tag{18}$$

Donc, contrairement à ce qui se produit lorsque $\mathbf{B} = \mathbf{0}$, le courant de probabilité du niveau fondamental n'est pas nul en présence d'un champ magnétique ; l'expression (17) indique que le fluide de probabilité tourne “en bloc” autour de **B** avec la vitesse angulaire $\omega_c/2$. Physiquement, ce résultat provient de ce que, lors de l'établissement du champ magnétique **B**, il existe nécessairement un champ électrique transitoire $\mathbf{E}(t)$; sous l'influence de ce dernier, l'électron, tout en restant dans le niveau fondamental, acquiert un mouvement de rotation autour du proton, dont la vitesse angulaire ne dépend que de la valeur de **B** (et non de la manière précise dont ce champ a été établi pendant la période transitoire).

Remarque:

Le choix particulier de la jauge fait en (15) nous a permis de garder les mêmes fonctions d'onde qu'en l'absence de champ, tout en ne faisant qu'une erreur négligeable (*cf.* note 2). Avec une autre jauge, les fonctions d'onde auraient été différentes (*cf.* Complément H_{III}) et, dans (16), le terme qui contient explicitement $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ n'aurait pas été le seul à contribuer, au premier ordre en **B**, à la valeur de $\mathbf{J}(\mathbf{r})$: toutefois, à la fin du calcul, on aurait évidemment retrouvé (17), puisque le résultat physique ne doit pas dépendre de la jauge.

2. Comme l'hamiltonien H dépend de **B**, ceci n'est évidemment pas rigoureusement exact. Toutefois, on peut s'assurer en considérant l'expression de H [*cf.* formules (6) et (7) du Complément D_{VII}] que, pour la jauge choisie en (15) et **B** dirigé suivant Oz, les fonctions $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ sont fonctions propres de H à un terme du second ordre en **B** près. En utilisant la théorie des perturbations du Chapitre XI, on peut montrer que, pour les champs magnétiques couramment réalisés au laboratoire, ce terme du second ordre est négligeable.

Complément D_{VII}

Atome d'hydrogène plongé dans un champ magnétique uniforme. Paramagnétisme et diamagnétisme. Effet Zeeman

Nous avons étudié dans le Chapitre VII les propriétés quantiques d'un atome d'hydrogène libre, c'est-à-dire du système formé par un électron et un proton exerçant l'un sur l'autre une attraction électrostatique, mais n'interagissant avec aucun champ extérieur. Ce complément est consacré à l'étude des effets nouveaux qui apparaissent lorsque cet atome est plongé dans un champ magnétique statique. Nous allons nous limiter au cas où ce champ est uniforme, ce qui est d'ailleurs toujours réalisé en pratique : en effet les champs magnétiques que l'on peut réaliser au laboratoire varient très peu en valeur relative sur des distances comparables aux dimensions atomiques.

Nous avons déjà étudié précédemment le comportement d'un électron soumis soit à l'action d'un champ électrique seul (*cf.* par exemple Chapitre VII), soit à celle d'un champ magnétique seul (*cf.* Complément E_{VI}) ; nous généralisons ici ces études en abordant le calcul des niveaux d'énergie d'un électron soumis à la fois à l'influence du champ électrique interne de l'atome et d'un champ magnétique extérieur. Dans ces conditions, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger peut sembler un problème très compliqué. Nous allons voir cependant que ce problème peut être considérablement simplifié moyennant certaines approximations. En premier lieu, nous allons totalement négliger l'effet d'entraînement du noyau[1]. Ensuite nous utiliserons le fait que, dans la pratique, les effets du champ magnétique extérieur sont faibles devant ceux du champ électrique interne de l'atome : les déplacements des niveaux atomiques dus au champ magnétique restent petits devant les écarts énergétiques en champ nul.

1. Pour l'atome d'hydrogène, une telle approximation est justifiée par le fait que le proton est considérablement plus lourd que l'électron ; pour le muonium (*cf.* Complément A_{VII}), elle serait déjà moins bonne ; elle deviendrait totalement inapplicable dans le cas du positronium. Signalons d'ailleurs que la séparation du mouvement du centre de masse (*cf.* § B du Chapitre VII) n'est pas possible en toute rigueur en présence d'un champ magnétique ; si l'on voulait tenir compte dans ce complément de l'effet d'entraînement du noyau, il ne suffirait pas de remplacer la masse m_e de l'électron par la masse réduite μ du système électron-proton.

L'étude qui est présentée dans ce complément nous permettra d'introduire et d'expliquer certains effets importants en physique atomique : nous verrons notamment comment apparaissent dans le formalisme quantique le paramagnétisme et le diamagnétisme atomiques ; de plus, nous pourrons prévoir les modifications du spectre optique émis par des atomes d'hydrogène lorsqu'ils sont plongés dans un champ magnétique statique (effet Zeeman).

1. Hamiltonien du problème. Terme paramagnétique et terme diamagnétique

1-a. Expression de l'hamiltonien

Considérons une particule sans spin, de masse m_e et de charge q, soumise à l'action simultanée d'un potentiel central scalaire $V(r)$ et d'un potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$; son hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m_e}\left[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R})\right]^2 + V(\mathbf{R}) \tag{1}$$

Lorsque le champ magnétique $\mathbf{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r})$ est uniforme, on peut prendre le potentiel vecteur $\mathbf{A}$ sous la forme :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B} \tag{2}$$

Pour reporter cette expression dans (1), calculons la quantité :

$$[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R})]^2 = \mathbf{P}^2 + \frac{q}{2}[\mathbf{P}\cdot(\mathbf{R}\times\mathbf{B}) + (\mathbf{R}\times\mathbf{B})\cdot\mathbf{P}] + \frac{q^2}{4}(\mathbf{R}\times\mathbf{B})^2 \tag{3}$$

Or $\mathbf{B}$ est en fait une constante et non un opérateur ; toutes les observables commutent donc avec $\mathbf{B}$, ce qui permet d'écrire, en utilisant les règles du calcul vectoriel :

$$[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R})]^2 = \mathbf{P}^2 + \frac{q}{2}[\mathbf{B}\cdot(\mathbf{P}\times\mathbf{R}) - (\mathbf{R}\times\mathbf{P})\cdot\mathbf{B}] + \frac{q^2}{4}[\mathbf{R}^2\mathbf{B}^2 - (\mathbf{R}\cdot\mathbf{B})^2] \tag{4}$$

Il apparaît au second membre de cette expression le moment cinétique $\mathbf{L}$ de la particule :

$$\mathbf{L} = \mathbf{R}\times\mathbf{P} = -\mathbf{P}\times\mathbf{R} \tag{5}$$

On peut donc écrire H sous la forme :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \tag{6}$$

où H_0, H_1 et H_2 sont définis par :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V(\mathbf{R}) \tag{7a}$$

$$H_1 = -\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{L}\cdot\mathbf{B} \tag{7b}$$

$$H_2 = \frac{q^2\mathbf{B}^2}{8m_e}\mathbf{R}_\perp^2 \tag{7c}$$

Dans ces égalités, μ_B désigne le magnéton de Bohr (homogène à un moment magnétique) :

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e} \tag{8}$$

et l'opérateur $\mathbf{R}_\perp$ est la projection de $\mathbf{R}$ sur un plan perpendiculaire à $\mathbf{B}$:

$$\mathbf{R}_\perp^2 = \mathbf{R}^2 - \frac{(\mathbf{R}\cdot\mathbf{B})^2}{\mathbf{B^2}} \tag{9}$$

Si l'on choisit des axes orthonormés $Oxyz$ tels que $\mathbf{B}$ soit parallèle à Oz, on a :

$$\mathbf{R}_\perp^2 = X^2 + Y^2 \tag{10}$$

Remarque:

Lorsque le champ $\mathbf{B}$ est nul, H devient égal à H_0, qui est la somme de l'énergie cinétique $\mathbf{P}^2/2m_e$ et de l'énergie potentielle $V(\mathbf{R})$. Il ne faut toutefois pas en conclure que $\mathbf{P}^2/2m_e$ représente encore, lorsque $\mathbf{B}$ n'est pas nul, l'énergie cinétique de l'électron. En effet, nous avons vu plus haut (*cf.* Complément $\mathrm{H_{III}}$) que la signification physique des opérateurs agissant dans l'espace des états change quand le potentiel vecteur n'est pas nul ; par exemple, l'impulsion $\mathbf{P}$ ne représente plus la quantité de mouvement $\mathbf{\Pi} = m_e\mathbf{V}$, et l'énergie-cinétique vaut alors :

$$\frac{\mathbf{\Pi}^2}{2m_e} = \frac{1}{2m_e}[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R})]^2 \tag{11}$$

La signification du terme $\mathbf{P}^2/2m_e$ pris isolément dépend de la jauge choisie. Avec celle qui a été définie en (2), on peut vérifier sans difficulté qu'il correspond à l'énergie cinétique “relative” $\mathbf{\Pi}_{\boldsymbol{R}}^2/2m_e$ où $\mathbf{\Pi}_{\boldsymbol{R}}$ est la quantité de mouvement de la particule par rapport au “référentiel de Larmor” tournant autour de $\mathbf{B}$ avec la vitesse angulaire $\omega_L = -qB/2m_e$; le terme H_2 décrit alors l'énergie cinétique $\mathbf{\Pi}_{\boldsymbol{E}}^2/2m_e$ liée à la vitesse d'entraînement de ce référentiel ; quant à H_1, il correspond au terme croisé $\mathbf{\Pi}_{\boldsymbol{E}} \cdot \mathbf{\Pi}_{\boldsymbol{R}}/m_e$.

1-b. Ordre de grandeur des différents termes

En présence du champ magnétique $\mathbf{B}$, deux nouveaux termes H_1 et H_2 apparaissent donc dans H. Avant d'examiner de manière plus détaillée leur signification physique, calculons l'ordre de grandeur des différences d'énergie ΔE (ou des fréquences $\Delta E/h$) qui leur sont associées.

En ce qui concerne H_0, nous connaissons déjà les différences d'énergie ΔE_0 correspondantes (*cf.* Chap. VII) ; les fréquences associées sont de l'ordre de :

$$\frac{\Delta E_0}{h} \simeq 10^{14} \ \text{ à } \ 10^{15} \text{ Hz} \tag{12}$$

D'autre part, en utilisant (7b), on voit que ΔE_1 est approximativement donné par :

$$\frac{\Delta E_1}{h} \simeq \frac{1}{h}\left(\frac{\mu_B}{\hbar}\hbar B\right) = \frac{\omega_L}{2\pi} \tag{13}$$

où ω_L est la pulsation de Larmor [2] :

$$\omega_L = -\frac{qB}{2\mu} \tag{14}$$

Un calcul numérique simple montre que, pour un électron, la fréquence de Larmor est telle que :

$$\frac{\nu_L}{B} = \frac{\omega_L}{2\pi B} \simeq 1{,}40 \times 10^{10} \text{ Hz/tesla } = 1{,}40 \text{ MHz/gauss} \tag{15}$$

Or, avec les champs couramment réalisés au laboratoire (qui dépassent rarement 100 000 gauss), on a :

$$\frac{\omega_L}{2\pi} \lesssim 10^{11} \text{ Hz} \tag{16}$$

En comparant (12) et (16), on voit que :

$$\Delta E_1 \ll \Delta E_0 \tag{17}$$

Montrons de même que :

$$\Delta E_2 \ll \Delta E_1 \tag{18}$$

Pour cela, évaluons l'ordre de grandeur ΔE_2 des énergies associées à H_2. Les éléments de matrice de l'opérateur $\mathbf{R}_\perp^2 = X^2 + Y^2$ sont de l'ordre de grandeur de a_0^2, où $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$ est caractéristique des dimensions atomiques ; on obtient ainsi :

$$\Delta E_2 \simeq \frac{q^2 B^2}{m_e} a_0^2 \tag{19}$$

Calculons alors le rapport :

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} \simeq \frac{q^2 B^2}{m_e} a_0^2 \frac{1}{\hbar \omega_L} = 2\hbar \frac{qB}{m_e} \frac{m_e a_0^2}{\hbar^2} \tag{20}$$

Or, d'après les formules (C-12a) et (C-12b) du Chapitre VII :

$$\Delta E_0 \simeq \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} \tag{21}$$

La relation (20) donne donc, compte tenu de (13) :

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} \simeq \frac{\Delta E_1}{\Delta E_0} \tag{22}$$

ce qui, d'après (17), établit bien (18).

Donc, les effets du champ magnétique restent en pratique toujours faibles devant ceux du champ interne de l'atome ; de plus, il suffit en général pour les étudier de ne garder que le terme H_1 devant lequel H_2 est négligeable (on ne tiendra compte de H_2 que dans les cas particuliers où la contribution de H_1 est nulle) [3].

2. Remarquons que la fréquence de Larmor $\dfrac{\omega_L}{2\pi}$ est la moitié de la fréquence cyclotron.

3. L'effet Zeeman d'un oscillateur harmonique à trois dimensions est calculable sans approximation (*cf.* problème 2 du Complément G_{VII}). Ceci est dû au fait que $V(\mathbf{R})$ et H_2 ont alors des formes analogues. Cet exemple est intéressant dans la mesure où il permet d'analyser sur un cas soluble les contributions de H_1 et H_2.

1-c. Interprétation du terme paramagnétique

Considérons tout d'abord le terme H_1 donné en (7b). Nous allons voir qu'on peut l'interpréter comme l'énergie de couplage $-\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{B}$ entre le champ $\mathbf{B}$ et le moment magnétique $\mathbf{M}_1$ lié à la rotation de l'électron sur son orbite.

Pour cela, commençons par calculer le moment magnétique $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ associé classiquement à la rotation d'une charge q sur une orbite circulaire de rayon r (Fig. 1). Si la vitesse de la particule est v, son déplacement est équivalent à un courant :

$$i = q\frac{v}{2\pi r} \tag{23}$$

Comme la surface S limitée par ce courant est :

$$S = \pi r^2 \tag{24}$$

le moment magnétique $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ est donné par :

$$|\boldsymbol{\mathcal{M}}| = i \times S = \frac{q}{2}rv \tag{25}$$

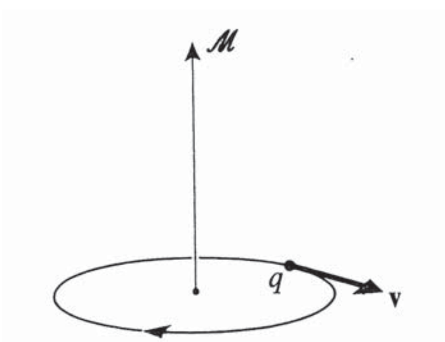


FIGURE 1 – *Classiquement, on peut assimiler la rotation d'un électron sur une orbite à une spire de courant, de moment magnétique* $\boldsymbol{\mathcal{M}}$.

En introduisant le moment cinétique du mouvement $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ qui, comme la vitesse est tangentielle, a pour module :

$$|\boldsymbol{\mathcal{L}}| = m_e rv \tag{26}$$

on peut écrire (25) sous la forme :

$$\boldsymbol{\mathcal{M}} = \frac{q}{2m_e}\boldsymbol{\mathcal{L}} \tag{27}$$

(il s'agit d'une égalité vectorielle car $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ et $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ sont parallèles, puisque tous deux perpendiculaires au plan de l'orbite classique).

L'analogue quantique de (27) est la relation entre opérateurs :

$$\mathbf{M}_1 = \frac{q}{2m_e}\boldsymbol{\mathcal{L}} \tag{28}$$

Nous pouvons donc écrire H_1 sous la forme :

$$H_1 = -\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{B} \tag{29}$$

ce qui confirme bien l'interprétation donnée plus haut : H_1 correspond au couplage entre le champ magnétique **B** et le moment magnétique que possède l'atome, avant même que le champ soit établi ($\mathbf{M}_1$ est indépendant de **B**) ; H_1 est appelé *terme de couplage paramagnétique.*

Remarques:

(*i*) D'après (28), les valeurs propres d'une composante quelconque du moment magnétique $\mathbf{M}_1$ sont de la forme :

$$\left(\frac{q}{2m_e}\right) \times (m\hbar) = m\mu_B \tag{30}$$

où m est un entier ; μ_B donne donc l'ordre de grandeur du moment magnétique associé au moment orbital de l'électron, et c'est ce qui fait l'intérêt de la définition (8). Dans le système MKSA :

$$\mu_B \simeq -9{,}27\ 10^{-24}\ \text{Joule/tesla} \tag{31}$$

(*ii*) Comme nous le verrons au Chapitre IX, l'électron possède, en plus du moment cinétique orbital **L**, un moment cinétique de spin **S**. A cette observable est également associé un moment magnétique $\mathbf{M}_S$ proportionnel à **S** :

$$\mathbf{M}_S = 2\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{S} \tag{32}$$

Bien que les effets magnétiques dus au spin soient importants, nous les ignorons pour le moment (nous y reviendrons au Complément D_{XII}).

(*iii*) Le raisonnement classique présenté ci-dessus n'est pas tout à fait correct. En effet, nous avons confondu le moment cinétique :

$$\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{33}$$

et le moment de la quantité de mouvement :

$$\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{r} \times m_e\mathbf{v} = \boldsymbol{\mathcal{L}} - q\mathbf{r} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \tag{34}$$

En fait, l'erreur que nous avons ainsi commise est faible ; comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, elle revient simplement à négliger H_2 devant H_1.

1-d. Interprétation du terme diamagnétique

Considérons un niveau de l'atome d'hydrogène de moment cinétique orbital nul (par exemple le niveau fondamental). La correction apportée par H_1 à l'énergie de ce niveau est également nulle et, pour connaître l'effet du champ **B**, il faut alors tenir compte de la présence de H_2. Comment interpréter l'énergie correspondante ?

Nous avons vu plus haut (*cf.* Complément C_{VII}, § 2-b) qu'en présence d'un champ magnétique uniforme, le courant de probabilité associé à l'électron est modifié ; la structure de ce courant est de révolution autour de **B** ; elle correspond à une

rotation uniforme du fluide de probabilité, dans le sens rétrograde si q est positif, direct si q est négatif ; au courant électrique correspondant est alors associé un moment magnétique $\langle \mathbf{M}_2 \rangle$ antiparallèle à $\mathbf{B}$, et donc une énergie de couplage positive ; c'est ce qui explique physiquement l'origine du terme H_2.

Pour le voir de manière plus précise, reprenons le raisonnement classique du paragraphe précédent, en tenant compte du fait [*cf.* remarque (*iii*) du § c] que le moment magnétique $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ est en fait proportionnel à $\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{r} \times m_e \mathbf{v}$ (et non à $\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$) :

$$\boldsymbol{\mathcal{M}} = \frac{q}{2m_e}\boldsymbol{\lambda} = \frac{q}{2m_e}[\boldsymbol{\mathcal{L}} - q\mathbf{r} \times \mathbf{A}(\mathbf{r})] \tag{35}$$

Lorsque $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ est nul, $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ se réduit, dans la jauge (2), à :

$$\boldsymbol{\mathcal{M}}_2 = \frac{q^2}{4m_e}\, \mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{B}) = \frac{q^2}{4m_e}\left[(\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\mathbf{r} - \mathbf{r}^2\mathbf{B}\right] \tag{36}$$

$\boldsymbol{\mathcal{M}}_2$ est proportionnel à la valeur du champ magnétique[4]. Il représente donc le *moment induit* par $\mathbf{B}$ sur l'atome. Son énergie de couplage avec $\mathbf{B}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} W_2 &= -\int_{\mathbf{0}}^{\mathbf{B}} \boldsymbol{\mathcal{M}}_2(\mathbf{B}') \cdot \mathrm{d}\mathbf{B}' = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\mathcal{M}}_2(\mathbf{B}) \cdot \mathbf{B} \\ &= \frac{q^2}{8m_e}\left[\mathbf{r}^2\mathbf{B}^2 - (\mathbf{r}.\mathbf{B})^2\right] \\ &= \frac{q^2}{8m_e}\mathbf{r}_\perp^2\mathbf{B}^2 \end{aligned} \tag{37}$$

Nous retrouvons bien (7c). Donc, l'interprétation donnée plus haut est confirmée : H_2 décrit le couplage entre le champ $\mathbf{B}$ et le moment magnétique $\mathbf{M}_2$ induit dans l'atome. L'effet du moment induit étant, d'après la loi de Lenz, de s'opposer au champ appliqué, l'énergie de couplage est positive ; H_2 est appelé *terme diamagnétique* de l'hamiltonien.

Remarque:

Comme nous l'avons déjà signalé [*cf.* (18)], le diamagnétisme atomique est un phénomène faible qui, lorsqu'il coexiste avec le paramagnétisme, est masqué par ce dernier. Ce résultat est lié, comme le montre (37) (ainsi que les calculs du § 1-b) à la faible valeur du rayon atomique : pour les champs magnétiques couramment réalisés, le flux magnétique intercepté par un atome est très faible. Il ne faut pas en conclure que l'on peut, quel que soit le problème physique étudié, négliger H_2 devant H_1 ; par exemple, dans le cas de l'électron libre (pour lequel le rayon de l'orbite classique serait infini en champ magnétique nul), nous avons vu dans le Complément $\mathrm{E_{VI}}$ que la contribution du terme diamagnétique est aussi importante que celle du terme paramagnétique.

4. $\boldsymbol{\mathcal{M}}_2$ n'est pas colinéaire à $\mathbf{B}$. On peut cependant montrer que, dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, la valeur moyenne $\langle \mathbf{M}_2 \rangle$ de l'opérateur associé à $\boldsymbol{\mathcal{M}}_2$ est antiparallèle à $\mathbf{B}$; on retrouve ainsi le résultat obtenu plus haut à partir de la structure du courant de probabilité.

2. Effet Zeeman

Après avoir dégagé la signification physique des differents termes qui apparaissent dans l'hamiltonien, nous allons étudier de plus près leurs effets sur le spectre de l'atome d'hydrogène. Plus précisément, nous allons examiner comment l'émission de la raie optique dite "raie de résonance" ($\lambda \simeq 1\ 200$ Å) est modifiée lorsque l'atome d'hydrogène est plongé dans un champ magnétique statique. Nous verrons que ce dernier change non seulement la fréquence, mais également la polarisation des raies atomiques : c'est ce que l'on nomme habituellement "effet Zeeman".

Remarque importante : En réalité, à cause de l'existence des spins de l'électron et du proton, la raie de résonance de l'hydrogène comporte plusieurs composantes voisines (structure fine et hyperfine ; *cf.* Chap. XII). De plus, les degrés de liberté de spin modifient profondément l'effet d'un champ magnétique sur les diverses composantes de la raie de résonance (on dit parfois que l'effet Zeeman de l'atome d'hydrogène est "anormal"). Comme nous ignorons ici les effets de spin, les calculs qui suivent ne correspondent pas vraiment à la réalité physique. On peut toutefois aisément les généraliser pour tenir compte des spins (*cf.* Complément D$_{\text{XII}}$). De plus, les résultats que nous allons obtenir (apparition de plusieurs composantes Zeeman de fréquences et polarisations différentes) restent qualitativement valables.

2-a. Niveaux d'énergie de l'atome en présence du champ magnétique

La raie de résonance de l'hydrogène correspond à une transition atomique entre le niveau fondamental $1s$ ($n = 1; l = m = 0$) et le niveau excité $2p$ ($n = 2; l = 1; m = +1, 0, -1$). Si le moment cinétique est nul dans l'état fondamental, il ne l'est pas dans l'état excité ; pour calculer les modifications des raies optiques en présence du champ magnétique $\mathbf{B}$, on fait donc une faible erreur en négligeant les effets du terme diamagnétique H_2, ce qui revient à prendre $H_0 + H_1$ comme hamiltonien.

Désignons par $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ les états propres communs à H_0 (valeur propre $E_n = -E_I/n^2$), $\mathbf{L}^2$ [valeur propre $l(l+1)\hbar^2$] et L_z (valeur propre $m\hbar$) ; les fonctions d'onde de ces états sont celles qui ont été calculées dans le Chapitre VII :

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)\, Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{38}$$

Choisissons l'axe Oz parallèle à $\mathbf{B}$; il n'est pas difficile de voir qu'alors les états $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ sont également vecteurs propres de $H_0 + H_1$:

$$\begin{aligned}(H_0 + H_1)|\varphi_{n,l,m}\rangle &= \left(H_0 - \frac{\mu_B}{\hbar} B\, L_z\right) |\varphi_{n,l,m}\rangle \\ &= (E_n - m\mu_B B)|\varphi_{n,l,m}\rangle\end{aligned} \tag{39}$$

Si l'on néglige le terme diamagnétique, les états stationnaires de l'atome plongé dans le champ $\mathbf{B}$ sont donc toujours les $|\varphi_{n,l,m}\rangle$; seules les énergies correspondantes sont modifiées.

En particulier, pour les états intervenant dans la raie de résonance, on voit que :

$$(H_0 + H_1)|\varphi_{1,0,0}\rangle = -E_I|\varphi_{1,0,0}\rangle \tag{40a}$$

$$(H_0 + H_1)|\varphi_{2,1,m}\rangle = [-E_I + \hbar(\Omega + m\omega_L)]\, |\varphi_{2,1,m}\rangle \tag{40b}$$

où :

$$\Omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3E_I}{4\hbar} \tag{41}$$

est la pulsation de la raie de résonance en champ nul.

2-b. Oscillations du dipôle électrique

α. Éléments de matrice de l'opérateur associé au dipôle

Soit :

$$\mathbf{D} = q\,\mathbf{R} \tag{42}$$

l'opérateur dipôle électrique de l'atome. Pour calculer la valeur moyenne $\langle\mathbf{D}\rangle$ de ce dipôle, commençons par évaluer les éléments de matrice de $\mathbf{D}$.

Lors d'une symétrie par rapport à l'origine, $\mathbf{D}$ est changé en $-\mathbf{D}$: le dipôle électrique est donc un opérateur impair (*cf.* Complément F_{II}). Or les états $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ ont également une parité bien déterminée : leur dépendance angulaire étant donnée par $Y_l^m(\theta,\varphi)$, leur parité vaut $+1$ si l est pair, -1 si l est impair (*cf.* Complément A_{VI}). Il s'ensuit en particulier que :

$$\begin{cases} \langle\varphi_{1,0,0}|\mathbf{D}|\varphi_{1,0,0}\rangle = \mathbf{0} \\ \langle\varphi_{2,1,m'}|\mathbf{D}|\varphi_{2,1,m}\rangle = \mathbf{0} \end{cases} \tag{43}$$

quels que soient m et m'.

Les éléments de matrice non nuls de $\mathbf{D}$ sont donc nécessairement des éléments non diagonaux. Pour calculer les éléments de matrice $\langle\varphi_{2,1,m}|\mathbf{D}|\varphi_{1,0,0}\rangle$, il est commode de remarquer que x, y et z peuvent facilement s'exprimer en fonction des harmoniques sphériques :

$$\begin{cases} x = \sqrt{\dfrac{2\pi}{3}}r\left[Y_1^{-1}(\theta,\varphi) - Y_1^1(\theta,\varphi)\right] \\ y = i\sqrt{\dfrac{2\pi}{3}}r\left[Y_1^{-1}(\theta,\varphi) + Y_1^1(\theta,\varphi)\right] \\ z = \sqrt{\dfrac{4\pi}{3}}rY_1^0(\theta,\varphi) \end{cases} \tag{44}$$

Dans l'expression des éléments de matrice cherchés, il apparaît donc :

– d'une part une intégrale radiale, que nous poserons égale à χ :

$$\chi = \int_0^\infty R_{2,1}(r)\,R_{1,0}(r)\,r^3\,\mathrm{d}r \tag{45}$$

– d'autre part une intégrale angulaire qui, grâce aux relations (44), se ramène à un produit scalaire d'harmoniques sphériques, immédiatement calculable à partir des relations d'orthogonalité de ces dernières. On obtient

finalement :

$$\begin{cases} \langle\varphi_{2,1,1}|D_x|\varphi_{1,0,0}\rangle = -\langle\varphi_{2,1,-1}|D_x|\varphi_{1,0,0}\rangle = -\dfrac{q\chi}{\sqrt{6}} \\ \langle\varphi_{2,1,0}|D_x|\varphi_{1,0,0}\rangle = 0 \end{cases} \tag{46a}$$

$$\begin{cases} \langle\varphi_{2,1,1}|D_y|\varphi_{1,0,0}\rangle = \langle\varphi_{2,1,-1}|D_y|\varphi_{1,0,0}\rangle = \dfrac{iq\chi}{\sqrt{6}} \\ \langle\varphi_{2,1,0}|D_y|\varphi_{1,0,0}\rangle = 0 \end{cases} \tag{46b}$$

$$\begin{cases} \langle\varphi_{2,1,1}|D_z|\varphi_{1,0,0}\rangle = \langle\varphi_{2,1,-1}|D_z|\varphi_{1,0,0}\rangle = 0 \\ \langle\varphi_{2,1,0}|D_z|\varphi_{1,0,0}\rangle = \dfrac{q\chi}{\sqrt{3}} \end{cases} \tag{46c}$$

β. Calcul de la valeur moyenne du dipôle

Les résultats du § α précédent indiquent que, si le système est dans un état stationnaire, la valeur moyenne de l'opérateur **D** est nulle. Supposons par contre que le vecteur d'état du système soit à l'instant initial une superposition linéaire de l'état fondamental $1s$ et de l'un des états $2p$:

$$|\psi_m(0)\rangle = \cos\alpha\ |\varphi_{1,0,0}\rangle + \sin\alpha\ |\varphi_{2,1,m}\rangle \tag{47}$$

avec $m = +1$, 0 ou -1 (α est un paramètre réel). On obtient alors immédiatement le vecteur d'état à l'instant t :

$$|\psi_m(t)\rangle = \cos\alpha\ |\varphi_{1,0,0}\rangle + \sin\alpha\ \mathrm{e}^{-i(\Omega+m\omega_L)t}\ |\varphi_{2,1,m}\rangle \tag{48}$$

(nous avons supprimé le facteur de phase global $\mathrm{e}^{iE_It/\hbar}$, sans conséquences physiques).

Pour calculer la valeur moyenne du dipôle électrique :

$$\langle\mathbf{D}\rangle_m(t) = \langle\psi_m(t)|\mathbf{D}|\psi_m(t)\rangle \tag{49}$$

nous allons utiliser les résultats (46) et (48), et distinguer trois cas :

(i) si $m = 1$, nous obtenons :

$$\begin{cases} \langle D_x\rangle_1 = -\dfrac{q\chi}{\sqrt{6}}\ \sin 2\alpha\ \cos\left[(\Omega+\omega_L)t\right] \\ \langle D_y\rangle_1 = -\dfrac{q\chi}{\sqrt{6}}\ \sin 2\alpha\ \sin\left[(\Omega+\omega_L)t\right] \\ \langle D_z\rangle_1 = 0 \end{cases} \tag{50}$$

Le vecteur $\langle\mathbf{D}\rangle_1(t)$ tourne donc dans le plan xOy autour de l'axe Oz, dans le sens direct, et avec la vitesse angulaire $\Omega + \omega_L$.

(ii) si $m = 0$:

$$\begin{cases} \langle D_x\rangle_0 = \langle D_y\rangle_0 = 0 \\ \langle D_z\rangle_0 = \dfrac{q\chi}{\sqrt{3}} \sin 2\alpha\ \cos\Omega t \end{cases} \tag{51}$$

Le mouvement de $\langle \mathbf{D} \rangle_0(t)$ consiste maintenant en une oscillation linéaire sur l'axe Oz, de pulsation Ω.

(iii) si $m = -1$:

$$\begin{cases} \langle D_x \rangle_{-1} = \dfrac{q\chi}{\sqrt{6}} \sin 2\alpha \cos\left[(\Omega - \omega_L)t\right] \\ \langle D_y \rangle_{-1} = -\dfrac{q\chi}{\sqrt{6}} \sin 2\alpha \sin\left[(\Omega - \omega_L)t\right] \\ \langle D_z \rangle_{-1} = 0 \end{cases} \tag{52}$$

Le vecteur $\langle \mathbf{D} \rangle_{-1}(t)$ tourne cette fois encore dans le plan xOy autour de Oz, mais dans le sens rétrograde et avec la vitesse angulaire $\Omega - \omega_L$.

2-c. Fréquence et polarisation du rayonnement émis

Dans les trois cas ($m = +1$, 0 ou -1), la valeur moyenne du dipôle électrique est une fonction oscillante du temps ; on comprend bien qu'un tel dipôle rayonne de l'énergie électromagnétique.

Comme les dimensions de l'atome sont négligeables devant la longueur d'onde optique, son rayonnement peut être assimilé à celui d'un dipôle à grande distance. Nous admettrons que les caractéristiques de la lumière émise (ou absorbée) par l'atome lors de la transition entre un état $|\varphi_{2,1,m}\rangle$ et l'état fondamental sont correctement données par le calcul classique du rayonnement d'un dipôle[5] égal à la valeur moyenne quantique $\langle \mathbf{D} \rangle_m(t)$.

Pour préciser le problème, nous allons supposer que l'on veut étudier le rayonnement émis par un échantillon comprenant un grand nombre d'atomes d'hydrogène qu'un procédé d'excitation adéquat permet de porter dans un état $2p$; dans la plupart des expériences réalisées en pratique, l'excitation des atomes est isotrope, et les trois états $|\varphi_{2,1,1}\rangle$, $|\varphi_{2,1,0}\rangle$ et $|\varphi_{2,1,-1}\rangle$ ont la même probabilité d'être atteints. Aussi allons-nous commencer par calculer le diagramme de rayonnement pour chacun des cas du paragraphe précédent ; ensuite, nous obtiendrons le rayonnement effectivement émis par l'ensemble des atomes en prenant pour chaque direction de l'espace la somme des intensités lumineuses émises dans chacun des cas.

(i) Si $m = 1$, la pulsation du rayonnement émis est $(\Omega + \omega_L)$; la raie optique a donc une fréquence légèrement déplacée par le champ magnétique. D'après les lois de l'électromagnétisme classique appliquées à un dipôle tournant tel que $\langle \mathbf{D} \rangle_1(t)$, le rayonnement émis dans la direction Oz est polarisé circulairement (la polarisation correspondante est appelée σ_+) ; par contre, le rayonnement émis dans une direction du plan xOy est polarisé linéairement (parallèlement à ce plan) ; pour une direction quelconque, la polarisation est elliptique.

(ii) Si $m = 0$, il faut considérer un dipôle oscillant linéairement sur Oz, avec la pulsation Ω, c'est-à-dire la même qu'en champ nul. La longueur d'onde du rayonnement n'est donc pas changée par le champ $\mathbf{B}$; sa polarisation est toujours linéaire, quelle que soit la direction de propagation considérée : par exemple, pour

5. Si l'on voulait traiter le problème quantiquement jusqu'au bout, il faudrait utiliser la théorie quantique du rayonnement. En particulier, le retour de l'atome à l'état fondamental par émission spontanée d'un photon ne peut se comprendre que dans le cadre de cette théorie. Cependant, l'essentiel des résultats que nous allons établir ici semi-classiquement resteraient valables en ce qui concerne le rayonnement.

une direction de propagation située dans le plan xOy, cette polarisation est parallèle à Oz (polarisation π). Aucun rayonnement n'est émis dans la direction Oz (un dipôle linéaire oscillant ne rayonne pas le long de son axe).

(iii) Si $m = -1$, les résultats sont analogues à ceux pour $m = 1$. La seule différence est que la pulsation du rayonnement est $(\Omega - \omega_L)$ au lieu de $(\Omega + \omega_L)$, et que le dipôle tourne en sens inverse, ce qui change par exemple le sens de la polarisation circulaire (polarisation σ_-).

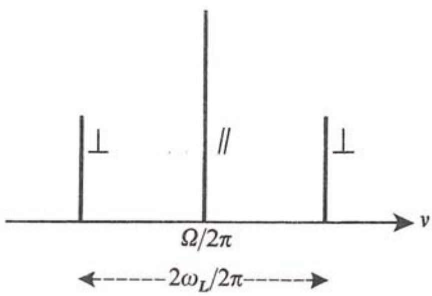


FIGURE 2 – *Composantes Zeeman de la raie de résonance de l'hydrogène observées dans une direction perpendiculaire au champ magnétique* **B** *(on ignore le spin de l'électron). On obtient une composante de fréquence ν non déplacée, polarisée parallèlement à* **B**, *et deux composantes déplacées de $\pm\omega_L/2\pi$, polarisées perpendiculairement à* **B**.

Si maintenant nous supposons qu'il y a autant d'atomes excités dans les trois états $m = +1$, 0 ou -1, nous voyons que :

– dans une direction quelconque de l'espace, trois fréquences optiques sont émises : les fréquences $\Omega/2\pi$, $(\Omega \pm \omega_L)/2\pi$. La polarisation associée à la première est linéaire, celles associées aux autres sont en général elliptiques.
– dans une direction perpendiculaire au champ **B**, les trois polarisations sont linéaires (*cf.* Fig. 2) : la première est parallèle à **B**, les deux autres perpendiculaires. L'intensité de la raie centrale est double de celle de chacune des raies déplacées [*cf.* formules (50), (51) et (52)]. Dans une direction parallèle à **B**, seules sont émises les deux fréquences déplacées $(\Omega \pm \omega_L)/2\pi$, et les polarisations lumineuses associées sont toutes deux circulaires mais de sens opposés (*cf.* Fig. 3).

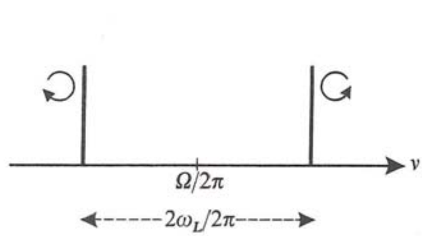


FIGURE 3 – *Lorsque l'observation est effectuée dans la direction du champ* **B**, *on n'obtient que deux composantes Zeeman, polarisées circulairement en sens inverses et déplacées de $\pm\omega_L/2\pi$.*

Remarque:

L'atome émet donc un rayonnement de polarisation σ_+ en passant de l'état $|\varphi_{2,1,1}\rangle$ à l'état $|\varphi_{1,0,0}\rangle$, σ_- en passant de $|\varphi_{2,1,-1}\rangle$ à $|\varphi_{1,0,0}\rangle$, et π en passant

de $|\varphi_{2,1,0}\rangle$ à $|\varphi_{1,0,0}\rangle$. Les formules (46) fournissent une règle simple pour trouver immédiatement ces polarisations ; en effet, considérons les opérateurs $D_x + iD_y$, $D_x - iD_y$ et D_z ; leurs seuls éléments de matrice non nuls entre les états $2p$ et $1s$ pris dans cet ordre sont :

$$\begin{aligned} &\langle\varphi_{2,1,1}|D_x + iD_y|\varphi_{1,0,0}\rangle, \quad \langle\varphi_{2,1,-1}|D_x - iD_y|\varphi_{1,0,0}\rangle \\ \text{et} \quad &\langle\varphi_{2,1,0}|D_z|\varphi_{1,0,0}\rangle \quad ; \end{aligned}$$

aux polarisations σ_+, σ_- et π correspondent donc respectivement les opérateurs $D_x + iD_y$, $D_x - iD_y$ et D_z. Cette règle est générale : il y a émission de rayonnement dipolaire électrique lorsque l'opérateur $\mathbf{D}$ a un élément de matrice non nul entre l'état initial et l'état final de l'atome ; la polarisation de ce rayonnement est σ_+, σ_- ou π suivant que l'élément de matrice non nul [6] est celui de $D_x + iD_y$, $D_x - iD_y$ ou D_z.

Références et conseils de lecture :

Paramagnétisme et diamagnétisme : Feynman II (7.2), Chap. 34 et 35 ; Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Chap. VIII et IX ; Kittel (13.2), Chap. 14 ; Slater (1.6), Chap. 14 ; Flügge (1.24), §§ 128 et 160.

Rayonnement d'un dipole : Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Annexe III ; Panofsky et Phillips (7.6), § 14-7 ; Jackson (7.5), § 9-2.

Moment cinétique du rayonnement et règles de sélection : Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Chap. XI.

6. On prendra garde à l'ordre des états dans l'élément de matrice sous peine d'intervertir σ_+ et σ_-.

Complément E_{VII}

Etude de quelques orbitales atomiques. Orbitales hybrides

1. Introduction

Nous avons déterminé, au § C du Chapitre VII, une base orthonormée d'états stationnaires pour l'électron d'un atome d'hydrogène ; les fonctions d'onde correspondantes s'écrivent :

$$\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{1}$$

et les nombres quantiques n, l, m repèrent respectivement l'énergie $E_n = -E_I/n^2$, le carré du moment cinétique $l(l+1)\hbar^2$, et la composante sur Oz du moment cinétique $m\hbar$.

En superposant linéairement des états stationnaires de même énergie, c'est-à-dire de même nombre quantique n, on peut construire de nouveaux états stationnaires qui ne correspondent plus forcément à des valeurs bien définies de l et m. Nous nous proposons d'étudier dans ce complément les propriétés de certains de ces nouveaux états stationnaires, en particulier la dépendance angulaire des fonctions d'onde qui leur sont associées.

Les fonctions d'onde (1) sont souvent désignées sous le nom d'*orbitales atomiques.* Une superposition linéaire d'orbitales de même n mais de l et m différents est appelée *orbitale hybride.* Nous verrons qu'une orbitale hybride peut s'étendre plus loin dans certaines directions de l'espace que les orbitales (pures) dont elle est issue. C'est cette propriété, importante pour la formation des liaisons chimiques, qui justifie l'introduction des orbitales hybrides.

Bien que les calculs présentés dans ce complément ne soient en toute rigueur valables que pour l'atome d'hydrogène, nous indiquerons également de façon très qualitative comment ils permettent de rendre compte de la structure géométrique des différentes liaisons issues d'un atome possédant plusieurs électrons de valence.

2. Orbitales atomiques associées à des fonctions d'onde réelles

Dans l'expression (1), la fonction radiale $R_{n,l}(r)$ est réelle ; par contre, $Y_l^m(\theta,\varphi)$ est, sauf pour $m = 0$, une fonction complexe de φ ; en effet :

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = F_l^m(\theta)\mathrm{e}^{im\varphi} \tag{2}$$

où $F_l^m(\theta)$ est une fonction réelle de θ.

Les orbitales atomiques sont donc en général des fonctions complexes. En superposant les orbitales $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{n,l,-m}(\mathbf{r})$, on peut cependant construire des orbitales réelles dont l'avantage est d'avoir une dépendance angulaire simple, que l'on peut représenter graphiquement sans qu'il soit nécessaire de prendre le carré du module de la fonction d'onde (comme nous l'avons fait au § C-4-c-α du Chapitre VII).

2-a. Orbitales $s(l = 0)$

Lorsque $l = m = 0$, la fonction d'onde $\varphi_{n,0,0}(\mathbf{r})$ est réelle et l'on dit qu'on a affaire à une "orbitale s". Nous désignerons l'état stationnaire correspondant par $|\varphi_{ns}\rangle$. Pour représenter la dépendance angulaire de l'orbitale ns, on fixe r, et l'on porte sur chaque direction d'angles polaires θ et φ un segment de longueur $\varphi_{ns}(r,\theta,\varphi)$. La surface obtenue lorsque θ et φ varient est une sphère centrée en O (Fig. 1).

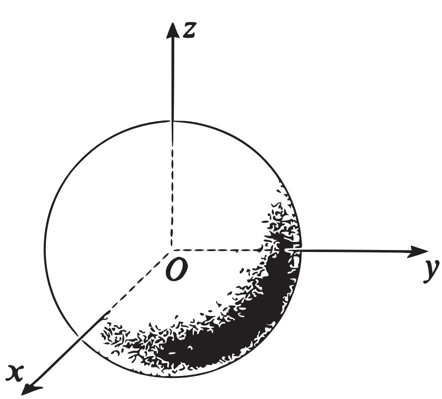


FIGURE *1 – Une orbitale s possède la symétrie sphérique : la fonction d'onde ne dépend ni de θ, ni de φ.*

2-b. Orbitales $p(l = 1)$

α. *Orbitales p_z, p_x, p_y*

Si l'on utilise l'expression des trois harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta,\varphi)$, donnée dans le Complément A_{VI} [formules (32)], on obtient pour les trois orbitales

atomiques $\varphi_{n,1,m}(\mathbf{r})$ correspondant à $l = 1$:

$$\begin{cases} \varphi_{n,1,1}(\mathbf{r}) = -\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\, R_{n,1}(r) \sin\theta \; \mathrm{e}^{i\varphi} & \text{(3a)} \\ \varphi_{n,1,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\, R_{n,1}(r) \cos\theta & \text{(3b)} \\ \varphi_{n,1,-1}(\mathbf{r}) = \sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\, R_{n,1}(r) \sin\theta \; \mathrm{e}^{-i\varphi} & \text{(3c)} \end{cases}$$

Formons alors les trois superpositions linéaires :

$$\begin{cases} \varphi_{n,1,0}(\mathbf{r}) & \text{(4a)} \\ -\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{n,1,1}(\mathbf{r}) - \varphi_{n,1,-1}(\mathbf{r})] & \text{(4b)} \\ \dfrac{i}{\sqrt{2}}[\varphi_{n,1,1}(\mathbf{r}) + \varphi_{n,1,-1}(\mathbf{r})] & \text{(4c)} \end{cases}$$

Il est facile de voir que les trois fonctions d'onde précédentes s'écrivent encore :

$$\begin{cases} \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\, R_{n,1}(r)\; \dfrac{z}{r} & \text{(5a)} \\ \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\, R_{n,1}(r)\; \dfrac{x}{r} & \text{(5b)} \\ \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\, R_{n,1}(r)\; \dfrac{y}{r} & \text{(5c)} \end{cases}$$

Ce sont des fonctions réelles de r, θ, φ qui, comme les $\varphi_{n,1,m}(\mathbf{r})$, sont orthonormées et forment une base dans le sous-espace $\mathcal{E}_{n,l=1}$. On les désigne respectivement sous le nom d'"orbitales p_z, p_x, p_y". Nous noterons les fonctions d'onde (5) $\varphi_{npz}(\mathbf{r})$, $\varphi_{npx}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{npy}(\mathbf{r})$.

Deux représentations géométriques distinctes permettent de visualiser la forme d'une orbitale $\psi(r, \theta, \varphi)$. On peut tout d'abord s'intéresser à la dépendance angulaire de l'orbitale : on fixe r, et on porte le long de chaque direction d'angles polaires θ et φ un segment de longueur $|\psi(r, \theta, \varphi)|$. Ainsi, la dépendance angulaire de l'orbitale $2p_z$ est celle de $z/r = \cos\theta$. Lorsque φ varie entre 0 et 2π et θ entre 0 et π, l'extrémité du segment de longueur $|\cos\theta|$ porté sur la direction d'angles polaires θ et φ décrit deux sphères centrées sur l'axe Oz, tangentes en O au plan xOy et symétriques l'une de l'autre par rapport au plan xOy (Fig. 2-a) ; le signe indiqué sur la figure est celui de la fonction d'onde, qui est réelle. Une autre représentation possible de l'orbitale $\psi(r, \theta, \varphi)$ consiste à tracer un réseau de surfaces correspondant chacune à une valeur donnée de $|\psi(r, \theta, \varphi)|$ (surfaces d'égale densité de probabilité). C'est ce qui est fait pour l'orbitale $2p_z$ sur la Figure 2-b (là encore, le signe indiqué est celui de la fonction d'onde, réelle). Dans la suite de ce complément, nous utiliserons tantôt l'une, tantôt l'autre de ces deux représentations.

Les orbitales p_x et p_y se déduisent respectivement de l'orbitale p_z par des rotations d'angle $+\pi/2$ et $-\pi/2$ autour de Oy et Ox (*cf.* Figures 3 et 4 qui utilisent une représentation géométrique identique à celle de la Figure 2-a).

A la différence d'une orbitale s qui présente la symétrie sphérique, les orbitales p_z, p_x, p_y sont donc allongées respectivement le long de Oz, Ox, Oy.

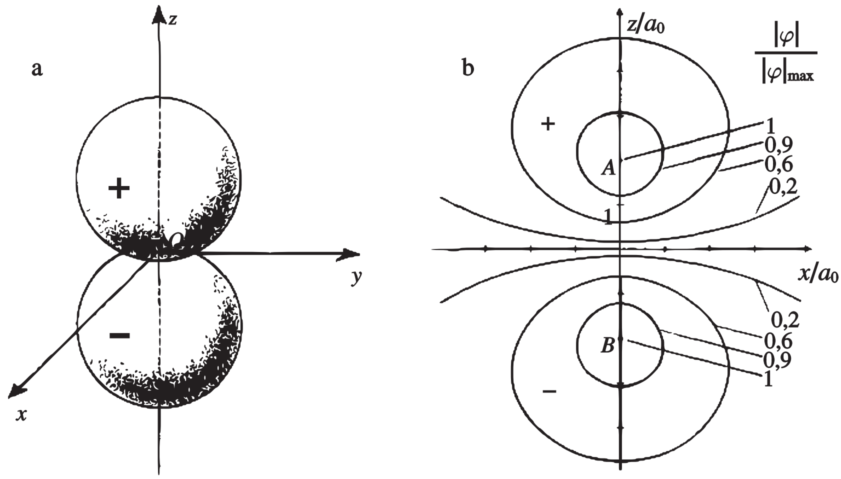


FIGURE *2 – Deux représentations possibles d'une orbitale $p_z(l = 1, m = 0)$*
fig. a : dépendance angulaire de cette orbitale : dans chaque direction θ, φ, on porte $|\varphi_{n,l=1,m=0}(r, \theta, \varphi)|$, r étant fixé. On obtient ainsi deux sphères tangentes en O au plan xOy, le signe indiqué sur chacune d'elles étant celui de la fonction d'onde (qui est réelle).
fig. b : sections par le plan xOz d'un réseau de surfaces où $|\varphi_{n,l=1,m=0}(r, \theta, \varphi)|$ a une valeur constante donnée [on a choisi des valeurs égales à 0,2, 0,6, 0,9 fois la valeur maximale de $|\varphi|$, atteinte aux points A et B]. Ces surfaces sont de révolution autour de Oz ; le signe indiqué est celui de la fonction d'onde (qui est réelle). Contrairement à celle de la figure a, la représentation de la figure b dépend de la partie radiale de la fonction d'onde (celle qui a été choisie ici correspond au niveau $n = 2$ de l'atome d'hydrogène).

β. *Orbitales p_u*

Le choix des axes Ox, Oy, Oz est évidemment arbitraire. En superposant linéairement les orbitales p_x, p_y et p_z précédentes, on doit donc pouvoir construire une orbitale p_u ayant la même forme que les précédentes, mais dirigée le long d'un axe Ou quelconque.

Soit en effet Ou un tel axe faisant les angles α, β, γ avec Ox, Oy, Oz. On a évidemment :

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \tag{6}$$

Considérons l'état :

$$\cos\alpha\,|np_x\rangle + \cos\beta\,|np_y\rangle + \cos\gamma\,|np_z\rangle \tag{7}$$

qui, d'après (6), est normé. On peut, en utilisant les formules (5), mettre la fonction d'onde correspondante sous la forme :

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,R_{n,1}(r)\frac{x\cos\alpha + y\cos\beta + z\cos\gamma}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,R_{n,1}(r)\,\frac{u}{r} \tag{8}$$

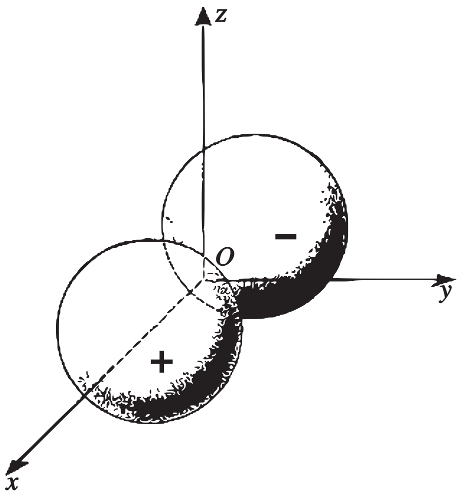


FIGURE *3* – *Dépendance angulaire d'une orbitale p_x (la représentation adoptée est celle de la Figure 2-a).*

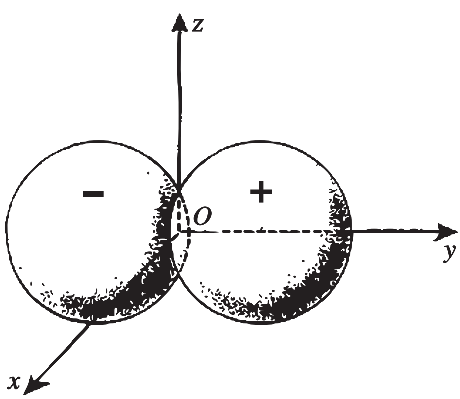


FIGURE *4* – *Dépendance angulaire d'une orbitale p_y.*

où :

$$u = x\cos\alpha + y\cos\beta + z\cos\gamma \tag{9}$$

est la coordonnée du point courant M relative à l'axe Ou ; la comparaison avec (5) indique que l'orbitale ainsi construite est bien une orbitale p_u.

Donc, toute superposition linéaire réelle et normée d'orbitales p_x, p_y et p_z :

$$\lambda\ \varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + \mu\ \varphi_{np_y}(\mathbf{r}) + \nu\ \varphi_{np_z}(\mathbf{r}) \tag{10}$$

peut être considérée comme une orbitale p_u dirigée le long de la direction Ou de cosinus directeurs :

$$\begin{cases} \cos\alpha = \lambda \\ \cos\beta = \mu \\ \cos\gamma = \nu \end{cases} \tag{11}$$

γ. *Application : structure des molécules H_2O et H_3N*

On peut considérer en première approximation (*cf.* Complément A_{XIV}) que, dans un atome à plusieurs électrons, chaque électron se déplace indépendamment des autres dans un potentiel central $V_c(r)$ qui est la somme du potentiel d'attraction électrostatique du noyau et d'un "potentiel moyen" dû à la répulsion des autres électrons. Chaque électron peut donc se trouver dans un état caractérisé par trois nombres quantiques n, l, m. Toutefois, comme le potentiel $V_c(r)$ ne varie plus exactement en $1/r$, l'énergie ne dépend plus seulement de n, mais également de l. Nous verrons dans le Complément A_{XIV} que l'énergie de l'état $2s$ est légèrement plus basse que celle de l'état $2p$; l'état $3s$ est également plus bas que l'état $3p$, qui est lui-même plus bas que l'état $3d$, etc.

L'existence du spin et le principe de Pauli (que nous étudierons aux Chapitres IX et XIV) entraînent que les sous-couches $1s$, $2s$, ... ne peuvent contenir que deux électrons, les sous-couches $2p$, $3p$, ... que six électrons, ..., les sous-couches nl que $2(2l+1)$ électrons (le facteur $2l+1$ provient de la dégénérescence liée à L_z, le facteur 2 du spin de l'électron).

Ainsi, pour l'atome d'oxygène qui possède huit électrons, les sous-couches $1s$ et $2s$ sont complètes et contiennent quatre électrons en tout. Les quatre électrons restants se trouvent dans la sous-couche $2p$: deux d'entre eux peuvent remplir (en ayant leurs spins opposés) l'une des trois orbitales $2p$, par exemple $2p_z$; les deux autres se répartissent alors dans les orbitales restantes $2p_x$ et $2p_y$. Ces deux derniers électrons sont les électrons de valence : ils sont "célibataires", ce qui signifie que l'orbitale où ils se trouvent peut accueillir un autre électron. Les fonctions d'onde $2p_x$ et $2p_y$ des électrons de valence de l'oxygène sont donc dirigées suivant deux axes perpendiculaires. Or on peut montrer que la stabilité d'une liaison chimique est d'autant plus grande que les fonctions d'onde des deux électrons qui participent à cette liaison se recouvrent davantage. Les deux atomes d'hydrogène qui vont se lier avec l'atome d'oxygène pour former une molécule d'eau doivent donc avoir leurs centres situés respectivement sur les axes Ox et Oy : ainsi l'orbitale sphérique $1s$ de l'électron de valence de chacun des hydrogènes a un recouvrement maximum avec l'une des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ des électrons de valence de l'oxygène. La Figure 5 représente l'allure des nuages de probabilité associés aux électrons de valence des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans la molécule d'eau. La représentation graphique utilisée est analogue à celle de la Figure 2-b. On trace pour chaque électron une surface définie de la façon suivante : la densité de probabilité a la même valeur en tous les points de cette surface ; cette valeur est choisie de façon que la probabilité globale contenue à l'intérieur de la surface ait une valeur fixée voisine de 1 (0,9 par exemple).

Le raisonnement précédent permet de comprendre la forme de la molécule H_2O ; les deux liaisons OH doivent former un angle voisin de 90°. En fait, on trouve expérimentalement un angle de 104°. L'écart avec la valeur 90° provient en partie de la répulsion électrostatique entre les deux protons des atomes d'hydrogène, qui tend à ouvrir l'angle entre les deux liaisons OH [1].

Un raisonnement analogue expliquerait la forme pyramidale de la molécule H_3N : les trois électrons de valence de l'azote occupent en effet des orbitales $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ dirigées à angle droit l'une de l'autre. Là encore, la répulsion électrostatique entre les protons des trois atomes d'hydrogène fait passer l'angle de liaison de 90° à 108° (grâce à une légère hybridation entre les orbitales $2s$ et $2p$).

2-c. Autres valeurs de l

Nous nous sommes limités jusqu'ici aux orbitales s et p. En fait, on peut construire une base orthonormée d'orbitales réelles pour chaque valeur de l. Si l'on

1. Cette ouverture de l'angle entre les deux liaisons OH peut être décrite comme résultant d'une légère hybridation sp^3 entre les orbitales $2p$ et $2s$ (*cf.* § 5).

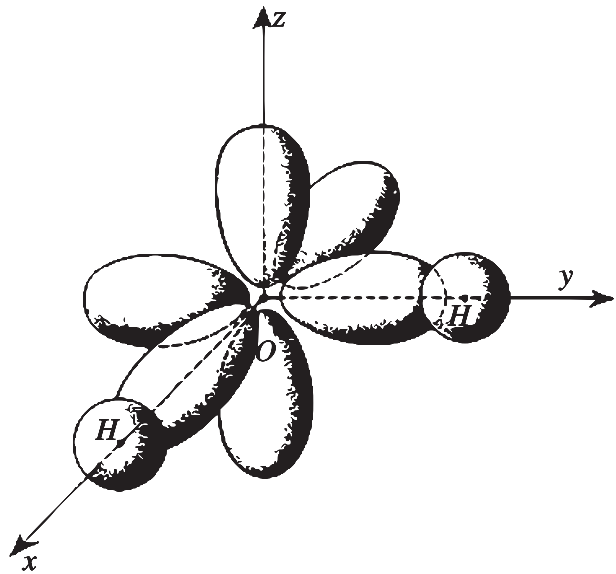


FIGURE 5 – *Structure schématique de la molécule d'eau H_2O. Les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ donnent des liaisons faisant approximativement un angle de 90° (l'angle réel est de 104° par suite de la répulsion électrostatique entre les deux protons).*

remarque en effet que [*cf.* relation (D-29) du Chapitre VI] :

$$[Y_l^m(\theta,\varphi)]^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta,\varphi) \tag{12}$$

on voit immédiatement que l'on peut remplacer (pour $m \neq 0$) les deux fonctions complexes $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{n,l,-m}(\mathbf{r})$ par les deux fonctions :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) + (-1)^m \varphi_{n,l,-m}(\mathbf{r})\right] \tag{13a}$$

$$\frac{i}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) - (-1)^m \varphi_{n,l,-m}(\mathbf{r})\right] \tag{13b}$$

qui sont réelles et orthonormées.

Ainsi, pour $l = 2$ ("orbitales d"), on peut construire cinq orbitales réelles qui ont la dépendance angulaire de :

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\left(3\cos^2\theta - 1\right),\ \sqrt{6}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi,\ \sqrt{6}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi,$$

$$\sqrt{\frac{3}{2}}\sin^2\theta\cos 2\varphi,\ \sqrt{\frac{3}{2}}\sin^2\theta\sin 2\varphi$$

(orbitales $d_{3z^2-r^2}$, d_{zx}, d_{zy}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}).

La forme de ces orbitales est un peu plus compliquée que celle des orbitales s et p auxquelles nous allons nous limiter ici. On peut cependant leur appliquer des raisonnements du même type que ceux que nous allons développer.

3. Hybridation *sp*

3-a. Introduction des orbitales hybrides *sp*

Revenons à l'atome d'hydrogène et considérons le sous-espace $\mathcal{E}_{ns} \oplus \mathcal{E}_{np}$, sous-tendu par les quatre orbitales réelles $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$, $\varphi_{np_x}(\mathbf{r})$, $\varphi_{np_y}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$ (qui correspondent à la même énergie). Nous allons montrer qu'en superposant linéairement des orbitales ns et np, on peut construire d'autres orbitales réelles, formant une base orthonormée dans $\mathcal{E}_{ns} \oplus \mathcal{E}_{np}$, et possédant des propriétés intéressantes.

Nous commencerons par superposer linéairement les deux seules orbitales $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$, sans utiliser $\varphi_{np_x}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{np_y}(\mathbf{r})$. Remplaçons donc les deux fonctions $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$ par les deux combinaisons linéaires réelles et orthonormées :

$$\begin{cases} \cos\alpha\,\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + \sin\alpha\,\varphi_{np_z}(\mathbf{r}) & \text{(14a)} \\ \sin\alpha\,\varphi_{ns}(\mathbf{r}) - \cos\alpha\,\varphi_{np_z}(\mathbf{r}) & \text{(14b)} \end{cases}$$

Nous imposerons de plus aux deux orbitales (14a) et (14b) d'avoir la même forme géométrique. Comme cette forme dépend uniquement du poids relatif des orbitales s et p dans la superposition linéaire, on voit immédiatement que l'on doit avoir $\sin\alpha = \cos\alpha$, est-à-dire $\alpha = \pi/4$. Les deux nouvelles orbitales que nous introduisons sont donc de la forme :

$$\begin{cases} \varphi_{n,s,p_z}(\mathbf{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + \varphi_{np_z}(\mathbf{r})\right] & \text{(15a)} \\ \varphi'_{n,s,p_z}(\mathbf{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{ns}(\mathbf{r}) - \varphi_{np_z}(\mathbf{r})\right] & \text{(15b)} \end{cases}$$

et correspondent à ce que l'on appelle une "hybridation *sp*". Nous avons ainsi construit une nouvelle base orthonormée de $\mathcal{E}_{ns} \oplus \mathcal{E}_{np}$, constituée de $\varphi_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$, $\varphi'_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$, $\varphi_{np_x}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{np_y}(\mathbf{r})$.

3-b. Propriétés des orbitales hybrides *sp*

Pour étudier la dépendance angulaire des orbitales hybrides $\varphi_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$ et $\varphi'_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$, fixons-nous une valeur donnée r_0 de r et posons :

$$\begin{aligned} \lambda &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}R_{n,0}(r_0) \\ \mu &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n,1}(r_0) \end{aligned} \qquad (16)$$

On obtient ainsi, à partir de (5) et (15), les fonctions angulaires :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\lambda + \mu\cos\theta) \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\lambda - \mu\cos\theta) \end{cases} \qquad (17)$$

que nous représenterons, suivant la même méthode qu'au § 2 précédent (Fig. 2-a), en portant le long de chaque direction d'angles polaires θ et φ un segment de

longueur $\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\lambda+\mu\cos\theta\right]$ ou $\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\lambda-\mu\cos\theta\right]$ et en indiquant par un signe plus ou moins si la fonction d'onde est positive ou négative. Les Figures 6 représentent les sections par le plan xOz des surfaces ainsi obtenues, qui sont de révolution autour de Oz (nous avons supposé $\mu>\lambda>0$). On passe de l'orbitale $\varphi_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$ à l'orbitale $\varphi'_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$ par une symétrie par rapport au point O. On voit que l'orbitale $\varphi_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$ de symétrie simple par rapport au point O. Cette dissymétrie est due au fait que les orbitales $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$ dont elle est issue (et qui sont représentées sur la Figure 6-c) sont de parités opposées : dans la région $z>0$, $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$ sont de même signe et s'ajoutent, alors que dans la région $z<0$, $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$ sont de signe contraire et se retranchent. Les conclusions sont inversées pour $\varphi'_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$.

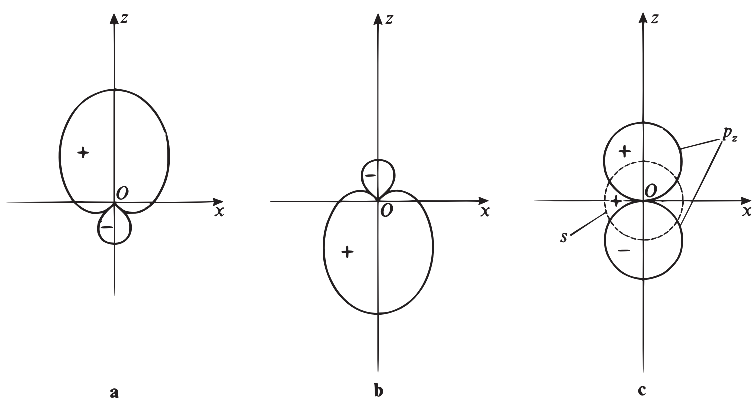


FIGURE 6 – *Dépendance angulaire des orbitales hybrides $\varphi_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$ (fig. a) et $\varphi'_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$ (fig. b), issues des deux orbitales $\varphi_{n,s}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{n,p_z}(\mathbf{r})$ de parités opposées (fig. c). Une orbitale hybride peut s'étendre plus loin dans certaines directions que les orbitales pures dont elle est issue.*

L'orbitale $\varphi_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$ s'étend donc plus loin dans la direction positive de l'axe Oz que dans la direction négative, puisqu'à r fixé, les valeurs qu'elle prend sont plus grandes (en valeur absolue) pour $\theta=0$ que pour $\theta=\pi$. On trouve en général que, pour les grandes valeurs de r, les facteurs λ et μ sont tels que les valeurs de l'orbitale $\varphi_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$ dans la direction positive de l'axe Oz sont plus grandes que celles prises séparément par l'orbitale $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$ et par l'orbitale $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$ [les mêmes conclusions sont valables pour l'orbitale $\varphi'_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$ et pour la direction négative de l'axe Oz].

Cette propriété joue un rôle important dans l'étude de la liaison chimique. Pour le comprendre qualitativement, supposons que, dans un atome déterminé A, un des électrons de valence puisse se trouver soit dans l'orbitale ns, soit dans une des orbitales np. Imaginons alors qu'un autre atome B se trouve au voisinage du premier, et appelons Oz l'axe qui joint A et B. L'orbitale $\varphi_{n,s,p_z}(\mathbf{r})$ de A aura un recouvrement plus grand avec les orbitales des électrons de valence de B que l'orbitale $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$ ou $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$. On voit ainsi que l'hybridation des orbitales de A peut conduire à une stabilité plus grande de la liaison chimique, puisque cette stabilité

augmente, comme nous l'avons déjà signalé, avec le recouvrement des orbitales électroniques de A et B impliquées dans la liaison.

3-c. Application : structure de l'acétylène

L'atome de carbone possède six électrons ; lorsque cet atome est libre, deux de ces électrons sont dans la sous-couche $1s$, deux dans la sous-couche $2s$, deux dans la sous-couche $2p$. Seuls ces deux derniers sont célibataires, et l'on s'attend donc à ce que le carbone soit divalent. C'est effectivement ce que l'on observe dans certains de ses composés. Toutefois, le carbone se présente la plupart du temps sous forme quadrivalente ; ceci est dû au fait que, lorsqu'un atome de carbone est lié à d'autres atomes, l'un de ses électrons $2s$ peut quitter cette sous-couche et se placer dans la troisième orbitale $2p$, inoccupée dans le carbone libre ; on a alors quatre électrons célibataires, dont les fonctions d'onde résultent d'une hybridation entre les quatre orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.

Ainsi, dans la molécule d'acétylène C_2H_2, les quatre électrons de valence de chaque atome de carbone se répartissent comme suit : deux électrons se trouvent dans les orbitales hybrides $\varphi_{2,s,p_z}(\mathbf{r})$ et $\varphi'_{2,s,p_z}(\mathbf{r})$ que nous venons d'introduire, les deux autres dans les orbitales $\varphi_{2p_x}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{2p_y}(\mathbf{r})$ étudiées au § 2-b. D'après les Figures 6-a et 6-b, les deux électrons de chaque atome de carbone qui occupent des orbitales hybrides $\varphi_{2,s,p_z}(\mathbf{r})$ et $\varphi'_{2,s,p_z}(\mathbf{r})$ participent à des liaisons à 180° l'une de l'autre : la première avec l'autre atome de carbone, la seconde avec l'un des deux atomes d'hydrogène (dont les électrons de valence occupent des orbitales $1s$). On comprend ainsi pourquoi la molécule C_2H_2 est linéaire (*cf.* Fig. 7 où l'on utilise le même type de représentation graphique que pour la Figure 5).

Quant aux orbitales $2p_x$ centrées sur chacun des atomes de carbone, elles présentent un recouvrement partiel latéral, de même d'ailleurs que les deux orbitales $2p_y$, comme cela est schématisé par des traits pleins sur la Figure 7. Elles contribuent à renforcer la stabilité chimique de la molécule. Les deux atomes de carbone forment ainsi entre eux une *triple liaison* : une liaison assurée par les deux orbitales hybrides $\varphi_{2,s,p_z}(\mathbf{r})$ et $\varphi'_{2,s,p_z}(\mathbf{r})$ centrées sur chacun des deux atomes, et qui présentent la symétrie de révolution autour de l'axe Oz (liaison σ) ; deux liaisons assurées par les orbitales $\varphi_{2p_x}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{2p_y}(\mathbf{r})$, qui admettent les plans xOz et yOz comme plans de symétrie (liaisons π).

Remarque:

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, la sous-couche $2p$ a, dans un atome à plusieurs électrons, une énergie supérieure à celle de la sous-couche $2s$. Le passage d'un électron de la sous-couche $2s$ à la sous-couche $2p$ n'est donc pas favorable énergétiquement. Cependant, l'énergie nécessaire à cette excitation est largement compensée par l'accroissement de stabilité dû aux orbitales hybrides qui interviennent dans les liaisons C – H et C – C.

4. Hybridation sp^2

4-a. Introduction des orbitales hybrides sp^2

Nous reprenons maintenant les quatre orbitales $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$, $\varphi_{np_x}(\mathbf{r})$, $\varphi_{np_y}(\mathbf{r})$, $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$, et remplaçons les trois premières par les trois combinaisons réelles suivantes :

$$\begin{cases} \varphi_{n,s,p_x,p_y}(\mathbf{r}) = a\,\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + b\,\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + c\,\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) & \text{(18a)} \\ \varphi'_{n,s,p_x,p_y}(\mathbf{r}) = a'\,\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + b'\,\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + c'\,\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) & \text{(18b)} \\ \varphi''_{n,s,p_x,p_y}(\mathbf{r}) = a''\,\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + b''\,\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + c''\,\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) & \text{(18c)} \end{cases}$$

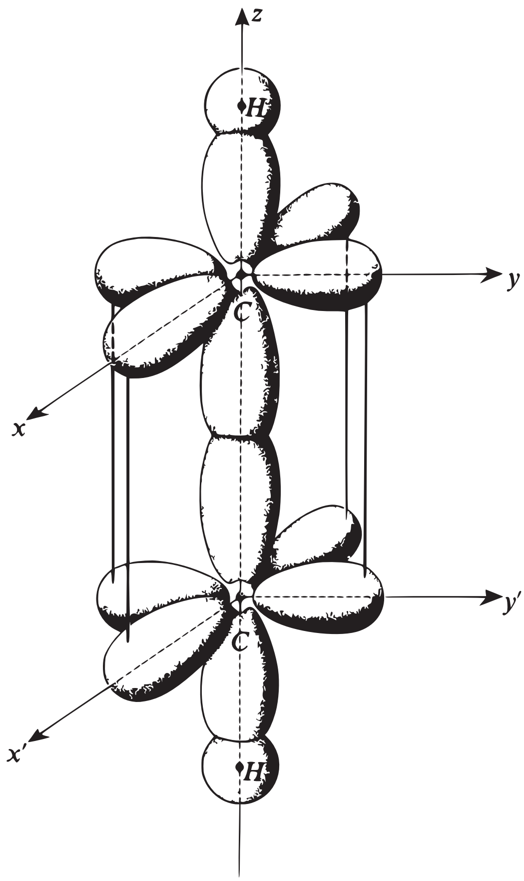


FIGURE 7 – *Structure schématique de la molécule d'acétylène C_2H_2. Pour chaque atome de carbone, deux électrons se trouvent dans les orbitales hybrides sp_z (cf. Fig. 6), et contribuent aux liaisons C – H et C – C (liaison σ) ; de plus, deux électrons sont dans des orbitales p_x et p_y, et assurent des liaisons supplémentaires entre les deux atomes de carbone (liaisons π, plus faibles que les liaisons σ), schématisées par des barres verticales sur la figure. La liaison C – C est donc une "triple liaison".*

Nous imposons aux trois fonctions d'onde (18) d'être équivalentes, c'est-à-dire de se déduire l'une de l'autre par rotation autour de Oz ; la proportion d'orbitale $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$ (orbitale invariante lors d'une telle rotation) doit donc être la même dans les trois cas :

$$a = a' = a'' \tag{19}$$

Il est toujours possible de choisir les axes de façon que la première orbitale (18a) admette le plan xOz comme plan de symétrie. On peut donc prendre :

$$c = 0 \tag{20}$$

En écrivant que les trois orbitales (18) sont normées et orthogonales entre elles, on obtient six relations qui permettent de déterminer[2] les six coefficients a, b, b', b'', c', c''. Un calcul simple donne :

$$\begin{cases} \varphi_{n,s,p_x,p_y}(\mathbf{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + \sqrt{\dfrac{2}{3}}\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) & \text{(21a)} \\ \varphi'_{n,s,p_x,p_y}(\mathbf{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{ns}(\mathbf{r}) - \sqrt{\dfrac{1}{6}}\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + \dfrac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) & \text{(21b)} \\ \varphi''_{n,s,p_x,p_y}(\mathbf{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{ns}(\mathbf{r}) - \sqrt{\dfrac{1}{6}}\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) - \dfrac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) & \text{(21c)} \end{cases}$$

On réalise ainsi ce que l'on appelle une "hybridation sp^2". Les trois orbitales hybrides (21) ainsi que l'orbitale $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$ forment une nouvelle base orthonormée dans l'espace $\mathcal{E}_{ns} \oplus \mathcal{E}_{np}$.

4-b. Propriétés des orbitales hybrides sp^2

Nous utilisons la même représentation graphique que pour la Figure 6.

L'orbitale $\varphi_{n,s,p_x,p_y}(\mathbf{r})$ admet la symétrie de révolution autour de Ox, et la Figure 8-a représente la section par le plan xOy de la surface qui décrit sa dépendance angulaire à r fixé. La forme de la courbe obtenue est tout à fait analogue à celle de la Figure 6-a : l'orbitale est allongée dans la direction positive de l'axe Ox.

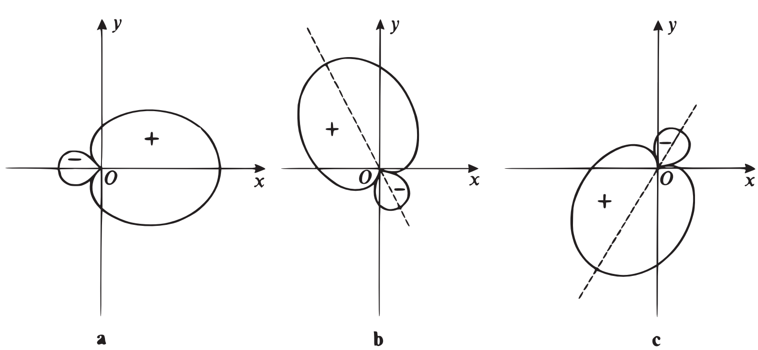


FIGURE 8 – *Dépendances angulaires de trois orbitales sp^2 orthogonales. Les orbitales φ_{n,s,p_x,p_y}, φ'_{n,s,p_x,p_y} et φ''_{n,s,p_x,p_y} se déduisent les unes des autres par des rotations de 120° autour de Oz.*

En utilisant l'expression (4b) de $\varphi_{np_x}(\mathbf{r})$, on obtient aisément l'action sur $|\varphi_{np_x}\rangle$ de l'opérateur rotation d'un angle α autour de Oz, $\mathrm{e}^{-i\alpha L_z/\hbar}$:

$$\mathrm{e}^{-i\alpha L_z/\hbar}|\varphi_{np_x}\rangle = \cos\alpha\,|\varphi_{np_x}\rangle + \sin\alpha\,|\varphi_{np_y}\rangle \tag{22}$$

2. En réalité, on peut choisir arbitrairement le signe de a, celui de b et celui de c'.

Par ailleurs, on a évidemment :

$$e^{-i\alpha L_z/\hbar}|\varphi_{ns}\rangle = |\varphi_{ns}\rangle \tag{23}$$

Les formules (21) indiquent alors que :

$$|\varphi'_{n,s,p_x,p_y}\rangle = e^{-2i\frac{\pi}{3}L_z/\hbar}\,|\varphi_{n,s,p_x,p_y}\rangle \tag{24a}$$

$$|\varphi''_{n,s,p_x,p_y}\rangle = e^{2i\frac{\pi}{3}L_z/\hbar}\,|\varphi_{n,s,p_x,p_y}\rangle \tag{24b}$$

Les deux orbitales (21b) et (21c) se déduisent donc de l'orbitale (21a) par des rotations d'angle $2\pi/3$ et $-2\pi/3$ autour de Oz. Les Figures (8-b) et (8-c) montrent les sections par le plan xOy des surfaces qui décrivent leur dépendance angulaire.

4-c. Application : structure de l'éthylène

Comme pour la molécule d'acétylène, chacun des deux atomes de carbone de la molécule d'éthylène C_2H_4 a quatre électrons de valence (un électron dans la sous-couche $2s$ et trois électrons dans la sous-couche $2p$).

Trois de ces quatre électrons occupent des orbitales hybrides sp^2 du type de celles que nous venons d'étudier. Ce sont ces électrons qui, pour chaque atome de carbone, assurent les liaisons avec l'atome de carbone voisin et les deux atomes d'hydrogène du groupement CH_2. On comprend ainsi pourquoi les trois liaisons C – C, C – H, C – H partant d'un atome de carbone sont coplanaires et forment entre elles des angles de 120° (*cf.* Fig. 9 où l'on utilise la même représentation graphique que pour les Figures 5 et 7). L'électron restant sur chaque atome de carbone occupe l'orbitale $2p_z$. Les orbitales $2p_z$ des deux carbones présentent un recouvrement latéral partiel, schématisé par des traits pleins sur la Figure 9.

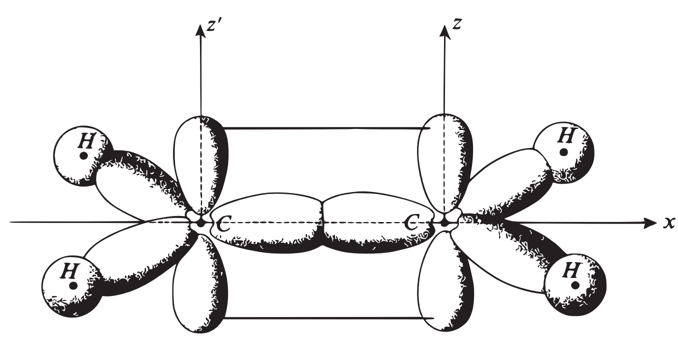


FIGURE 9 – *Structure schématique de la molécule d'éthylène C_2H_4. Les deux atomes de carbone forment entre eux une double liaison : une liaison σ assurée par des orbitales sp^2 du type de celles représentées sur la Figure 8 (les deux autres orbitales hybrides sp^2 à 120° de la précédente assurant les liaisons C – H) ; une liaison π, due au recouvrement des orbitales p_z.*

Les deux atomes de carbone de la molécule d'éthylène sont donc reliés par une *double liaison* : une liaison assurée par deux orbitales hybrides du type sp^2 présentant la

symétrie de révolution autour de l'axe Ox qui joint les deux atomes de carbone (liaison σ) ; une liaison assurée par deux orbitales $2p_z$ admettant le plan xOz comme plan de symétrie (liaison π). C'est cette dernière liaison qui bloque la rotation d'un groupement CH_2 par rapport à l'autre. En effet, si l'on tournait l'un des groupement CH_2 par rapport à l'autre autour de la droite qui joint les deux carbones, les axes des deux orbitales $2p_z$ et $2p_{z'}$ (Fig. 9) ne seraient plus parallèles, ce qui diminuerait leur recouvrement latéral et par suite la stabilité de l'ensemble. Ceci permet de comprendre pourquoi les six atomes de la molécule d'éthylène sont dans un même plan.

5. Hybridation sp^3

5-a. Introduction des orbitales hybrides sp^3

Nous superposons maintenant les quatre orbitales $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$, $\varphi_{np_x}(\mathbf{r})$, $\varphi_{np_y}(\mathbf{r})$, $\varphi_{np_z}(\mathbf{r})$ pour former les quatre orbitales hybrides :

$$\begin{cases} \varphi_{n,s,p_x,p_y,p_z}(\mathbf{r}) = a\,\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + b\,\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + c\,\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) + d\,\varphi_{np_z}(\mathbf{r}) & \text{(25a)} \\ \varphi'_{n,s,p_x,p_y,p_z}(\mathbf{r}) = a'\,\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + b'\,\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + c'\,\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) + d'\,\varphi_{np_z}(\mathbf{r}) & \text{(25b)} \\ \varphi''_{n,s,p_x,p_y,p_z}(\mathbf{r}) = a''\,\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + b''\,\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + c''\,\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) + d''\,\varphi_{np_z}(\mathbf{r}) & \text{(25c)} \\ \varphi'''_{n,s,p_x,p_y,p_z}(\mathbf{r}) = a'''\,\varphi_{ns}(\mathbf{r}) + b'''\,\varphi_{np_x}(\mathbf{r}) + c'''\,\varphi_{np_y}(\mathbf{r}) + d'''\,\varphi_{np_z}(\mathbf{r}) & \text{(25d)} \end{cases}$$

Nous imposons là encore aux quatre orbitales d'avoir la même forme géométrique, ce qui entraîne :

$$a = a' = a'' = a''' \tag{26}$$

On peut choisir arbitrairement l'axe de symétrie de l'une des orbitales, puis le plan contenant cet axe et celui d'une deuxième orbitale. Ceci réduit à 10 le nombre de paramètres libres ; on peut les calculer en écrivant que les quatre orbitales (25) sont orthonormées.

Nous nous contenterons ici de donner un ensemble possible de telles orbitales hybrides, définies par :

$$\begin{cases} a = b = c = d = \dfrac{1}{2} \\ a' = -b' = -c' = d' = \dfrac{1}{2} \\ a'' = -b'' = c'' = -d'' = \dfrac{1}{2} \\ a''' = b''' = -c''' = -d''' = \dfrac{1}{2} \end{cases} \tag{27}$$

et dont on vérifie immédiatement qu'elles sont orthonormées et ont même forme géométrique. Tous les autres ensembles possibles s'en déduisent par rotation.

On réalise ainsi ce que l'on appelle une "hybridation sp^3" : les quatre orbitales (25) correspondant aux coefficients (27) forment une nouvelle base orthonormée dans l'espacé $\mathcal{E}_{ns} \oplus \mathcal{E}_{np}$.

5-b. Propriétés des orbitales hybrides sp^3

Les quatre orbitales construites au § 5-a précédent ont une forme analogue à celles que nous avons étudiées dans les §§ 3 et 4. Elles pointent respectivement

dans les directions des vecteurs de composantes :

$$\begin{cases} (1,1,1) \\ (-1,-1,1) \\ (-1,1,-1) \\ (1,-1,-1) \end{cases} \tag{28}$$

Les axes des quatre orbitales sp^3 sont donc disposés comme les droites qui joignent le centre d'un tétraèdre régulier aux quatre sommets de ce tétraèdre ; l'angle entre deux quelconques de ces droites est égal à $109°\ 28'$.

5-c. Application : structure du méthane

Dans la molécule de méthane CH_4, les quatre électrons de valence du carbone occupent chacun l'une des quatre orbitales hybrides sp^3 étudiées ci-dessus. Ceci explique immédiatement pourquoi les quatre atomes d'hydrogène forment les sommets d'un tétraèdre régulier dont l'atome de carbone constitue le centre (Fig. 10).

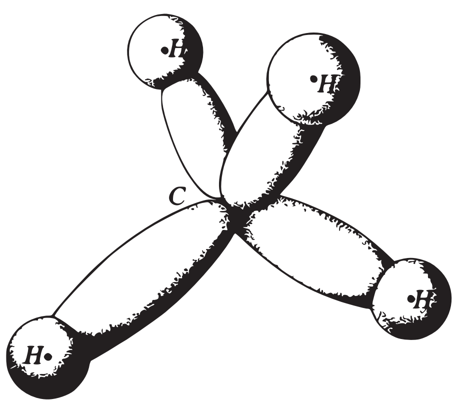


FIGURE *10 – Structure schématique de la molécule de méthane. Les orbitales sp^3 donnent des liaisons disposées comme les droites joignant le centre d'un tétraèdre à ses quatre sommets (angles de $109°\,28'$).*

Dans la molécule d'éthane C_2H_6, l'un des hydrogènes du méthane est remplacé par un groupement CH_3. Les deux atomes de carbone sont alors reliés par une liaison simple, assurée par deux orbitales hybrides sp^3 présentant la symétrie de révolution autour de la droite joignant les deux atomes de carbone. L'absence de double liaison permet alors la rotation pratiquement libre d'un groupement CH_3 par rapport à l'autre.

Références et conseils de lecture :

Diverses représentations géométriques des orbitales : Levine (12.3), § 6.6 ; Karplus et Porter (12.1), § 3.10.

Orbitales hybrides : Karplus et Porter (12.1), § 6.3 ; Alonso et Finn III (1.4), § 5-5 ; Eyring et al. (12.5), Chap. XII, § 12b ; Coulson (12.6), Chap. VIII ; Pauling (12.2), Chap. III, §§ 13 et 14.

Complément F_{VII}

Niveaux de vibration-rotation des molécules diatomiques

1. Introduction

Dans ce complément, nous utilisons les résultats du Chapitre VII pour étudier par la mécanique quantique les états stationnaires du système formé par les deux noyaux d'une molécule diatomique. Nous tenons compte simultanément de tous les degrés de liberté du système : vibration des deux noyaux autour de leur position d'équilibre, et rotation de l'ensemble autour du centre de masse. Nous montrons que les résultats obtenus dans les Compléments A_V et C_{VI}, où un seul degré de liberté était envisagé à la fois, sont valables en première approximation. De plus, un certain nombre de corrections dues à la “distorsion centrifuge” de la molécule et au couplage vibration-rotation sont calculées et interprétées physiquement.

Nous avons vu dans le § 1-a du Complément A_V (approximation de Born-Oppenheimer) que l'énergie potentielle $V(r)$ d'interaction entre les deux noyaux ne dépend que de leur distance r et a la forme représentée sur la Figure 1 : $V(r)$ est attractif à grande distance, répulsif à courte distance, et passe pour $r = r_e$ par un minimum, de profondeur V_0. Soient m_1 et m_2 les masses des deux noyaux ; comme $V(r)$ ne dépend que de r, on peut, d'après le § B du Chapitre VII, étudier séparément le mouvement du centre de masse (particule libre de masse $M = m_1 + m_2$) et le mouvement relatif dans le repère du centre de masse, équivalent à celui d'une particule fictive de masse :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{1}$$

plongée dans le potentiel $V(r)$ de la Figure 1.

Si l'on ne s'intéresse qu'au mouvement relatif, les états stationnaires du système sont, d'après les résultats du § A du Chapitre VII, décrits par les fonctions d'onde :

$$\varphi_{v,l,m}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r}\, u_{v,l}(r)\; Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{2}$$

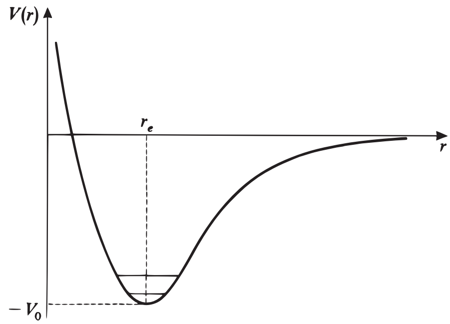


FIGURE *1* – *Variations de l'énergie potentielle d'interaction $V(r)$ entre les noyaux d'une molécule diatomique en fonction de leur distance r ; $V(r)$ prend pour $r = r_e$ sa valeur minimale $-V_0$. Les premiers niveaux de vibration sont schématisés par des traits horizontaux dans le puits de potentiel.*

les énergies correspondantes $E_{v,l}$ et les fonctions radiales $u_{v,l}(r)$ étant données par l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right] u_{v,l}(r) = E_{v,l}\ u_{v,l}(r) \tag{3}$$

Remarque:

En toute rigueur, nous supposons implicitement dans tout ce complément (de même que dans A_V et C_{VI}) que la projection du moment cinétique orbital de l'ensemble des électrons sur l'axe internucléaire est nulle, ainsi que leur spin total. Le moment cinétique total de la molécule provient alors uniquement de la rotation des deux noyaux. Une telle situation est réalisée pour la quasi totalité des molécules diatomiques dans leur état fondamental. Dans le cas général, il apparaîtrait en plus, dans l'énergie d'interaction entre noyaux, des termes ne dépendant pas seulement de leur distance r.

2. Résolution approchée de l'équation radiale

L'équation radiale a la même forme que l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien d'un problème à une dimension où une particule de masse μ serait plongée dans le potentiel effectif :

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \tag{4}$$

2-a. Etude des états de moment cinétique nul ($l = 0$)

Pour $l = 0$, le “potentiel centrifuge” $l(l+l)\hbar^2/2\mu r^2$ est nul, et $V_{\text{eff}}(r)$ se confond alors avec $V(r)$. Au voisinage du minimum $r = r_e$, $V(r)$ peut être développé en puissances de $r - r_e$:

$$V(r) = -V_0 + f(r-r_e)^2 - g(r-r_e)^3 + ... \tag{5}$$

f et g sont positifs car $r = r_e$ est un minimum et le potentiel croît plus vite pour $r < r_e$ que pour $r > r_e$.

Commençons par négliger le terme en $(r-r_e)^3$ et les termes d'ordre supérieur. Le potentiel est alors purement parabolique, et l'on connaît les états propres et valeurs propres de l'hamiltonien. Si l'on pose :

$$\omega = \sqrt{\frac{2f}{\mu}} \tag{6}$$

on obtient des niveaux dont l'énergie est :

$$E_{v,0} = -V_0 + \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{7}$$
$$(v = 0, 1, 2, \ldots)$$

les fonctions d'onde associées étant (*cf.* Chap. V et Complément $\mathrm{B_V}$) :

$$u_v(r) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \mathrm{e}^{-\beta^2(r-r_e)^2/2} H_v[\beta(r-r_e)] \tag{8}$$

avec :

$$\beta = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \tag{9}$$

(H_v est un polynôme d'Hermite). Sur la Figure 1, nous avons représenté par des traits horizontaux les deux premiers niveaux d'énergie. La longueur des segments donne une idée de l'extension $(\Delta r)_v$ des fonctions d'onde correspondant à ces niveaux. Rappelons [Chap. V, formule (D-5a)] que :

$$(\Delta r)_v \simeq \sqrt{\left(v + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{\mu\omega}} \tag{10}$$

Pour que le calcul précédent soit valable, il faut évidemment que, dans une région de largeur $(\Delta r)_v$ autour de $r = r_e$, le terme en $(r - r_e)^3$ de (5) soit toujours négligeable devant le terme en $(r - r_e)^2$. On doit donc avoir :

$$f \gg g(\Delta r)_v = g(\Delta r)_0\sqrt{v + \frac{1}{2}} \tag{11}$$

où $(\Delta r)_0$ est l'extension de l'état fondamental :

$$(\Delta r)_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \tag{12}$$

Ceci implique en particulier :

$$f \gg g(\Delta r)_0 \tag{13}$$

La condition (13) est toujours réalisée en pratique. Nous nous limiterons dans la suite à des nombres quantiques v suffisamment petits pour que (11) soit aussi vérifiée.

Remarque:
Le développement (5) n'est évidemment pas valable en $r = 0$ où $V(r)$ est infini. Le raisonnement précédent suppose donc implicitement que :

$$(\Delta r)_v \ll r_e \tag{14}$$

Dans ce cas, les fonctions d'onde (8) sont pratiquement nulles à l'origine, et diffèrent de façon négligeable des solutions exactes de l'équation radiale (3) qui doivent s'annuler strictement en $r = 0$ (*cf.* § A-2-c du Chapitre VII).

2-b. Cas général (l entier positif quelconque)

α. *Evaluation de l'effet du potentiel centrifuge*

En $r = r_e$, le potentiel centrifuge vaut :

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} = Bh\,l(l+1) \tag{15}$$

où :

$$B = \frac{\hbar}{4\pi\mu r_e^2} \tag{16}$$

est la constante de rotation introduite dans le Complément C_{VI}. Nous avons déjà signalé dans ce complément (§ 4-a-β) que l'énergie $2Bh$ (écart entre deux raies successives du spectre de rotation pure) est toujours très petite devant $\hbar\omega$ (quantum de vibration) :

$$2Bh \ll \hbar\omega \tag{17}$$

Nous nous limiterons ici à des nombres quantiques de rotation l suffisamment petits pour que l'on ait également :

$$Bh\,l(l+1) \ll \hbar\omega \tag{18}$$

Dans un domaine de largeur Δr faible autour de $r = r_e$, la variation du potentiel centrifuge est de l'ordre de :

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^3}\Delta r = 2Bh\,l(l+1)\frac{\Delta r}{r_e} \tag{19}$$

Or, celle du potentiel $V(r)$ est approximativement :

$$f(\Delta r)^2 = \frac{1}{2}\mu\omega^2(\Delta r)^2 = \frac{1}{2}\hbar\omega\frac{(\Delta r)^2}{(\Delta r)_0^2} \tag{20}$$

où l'on a utilisé (12). Nous savons d'après le § 2-a précédent que l'extension Δr des fonctions d'onde que nous aurons à considérer sera négligeable devant r_e, mais certainement au moins de l'ordre de $(\Delta r)_0$. Par conséquent, dans la région de l'espace où les fonctions d'onde auront une amplitude appréciable, la variation (19) du potentiel centrifuge sera, d'après (18), très faible devant celle de $V(r)$ trouvée en (20). On peut alors en première approximation remplacer, dans l'équation (4), le potentiel centrifuge par sa valeur (15) en $r = r_e$, ce qui donne pour le potentiel effectif :

$$V_{\text{eff}}(r) \simeq V(r) + Bh\,l(l+1) \tag{21}$$

β. *Niveaux d'énergie et fonctions d'onde stationnaires*

En utilisant (21) et en négligeant les termes d'ordre supérieur à deux dans le développement (5), on peut mettre l'équation radiale (3) sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(r-r_e)^2\right] u_{v,l}(r) = \left[E_{v,l} + V_0 - Bh\, l(l+1)\right] u_{v,l}(r) \tag{22}$$

qui est tout à fait analogue à l'équation aux valeurs propres d'un oscillateur harmonique à une dimension.

On en déduit immédiatement que le crochet du deuxième membre ne peut être égal qu'à $(v+1/2)\hbar\omega$, où $v = 0, 1, 2 ...$, ce qui donne pour les énergies possibles $E_{v,l}$ de la molécule :

$$E_{v,l} = -V_0 + \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + Bh\, l(l+1) \tag{23}$$

avec :

$$\begin{cases} v = 0, 1, 2... \\ l = 0, 1, 2... \end{cases}$$

Quant aux fonctions radiales, elles ne dépendent pas de l puisque l'opérateur différentiel figurant au premier membre de (22) ne dépend pas de l. On a par suite :

$$u_{v,l}(r) = u_v(r) \tag{24}$$

où $u_v(r)$ a été donné en (8). L'expression (2) des fonctions d'onde des états stationnaires s'écrit donc dans cette approximation :

$$\varphi_{v,l,m}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{r}u_v(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{25}$$

Nous voyons ainsi que les énergies des états stationnaires sont la somme des énergies calculées dans les Compléments $\mathrm{A_V}$ et $\mathrm{C_{VI}}$ en ne tenant compte que d'un seul degré de liberté à la fois (vibration ou rotation). De plus, les fonctions d'onde sont, au facteur $1/r$ près, les produits des fonctions d'onde trouvées dans ces deux compléments.

La Figure 2 montre les deux premiers niveaux de vibration $v = 0$ et $v = 1$, avec leur structure rotationnelle due au terme $Bh\, l(l+1)$.

2-c. Spectre de vibration-rotation

Nous nous limiterons ici à l'étude du spectre d'absorption ou d'émission infrarouge : nous supposons donc la molécule hétéropolaire (des calculs analogues à ceux présentés dans le § l-c-β de $\mathrm{A_V}$ et le § 4-b de $\mathrm{C_{VI}}$ pourraient être développés à propos des molécules homopolaires et de l'effet Raman).

α. *Règles de sélection*

Rappelons que le moment dipolaire $D(r)$ de la molécule est porté par la droite qui joint les deux noyaux et peut être développé en puissances de $r - r_e$ autour de r_e :

$$D(r) = d_0 + d_1(r - r_e) + ... \tag{26}$$

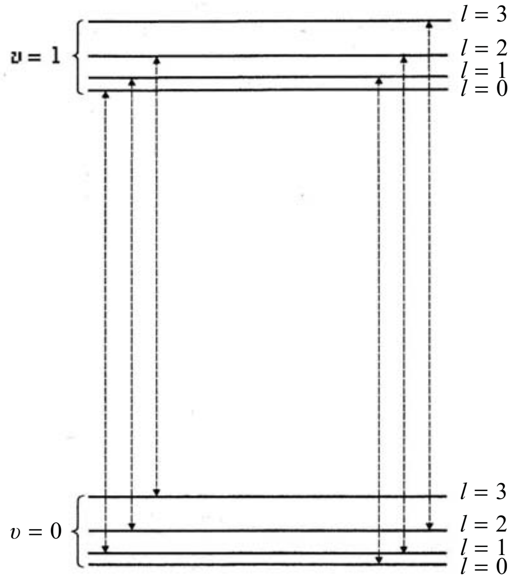


FIGURE 2 – *Diagramme donnant les deux premiers niveaux de vibration ($v = 0$ et $v = 1$) d'une molécule diatomique et leur structure rotationnelle ($l = 0, 1, 2, ...$) ; dans le cadre des approximations faites, cette structure rotationnelle est la même pour les différents niveaux de vibration. Pour une molécule hétéropolaire, les transitions représentées par des flèches verticales sur la figure donnent les raies du spectre de vibration-rotation de la molécule, qui tombent dans l'infrarouge ; ces transitions obéissent à la règle de sélection $\Delta l = l' - l = \pm 1$.*

La projection de ce moment dipolaire sur Oz est égale à $D(r)\cos\theta$ (θ étant l'angle que fait avec Oz l'axe de la molécule).

Nous voulons déterminer le spectre de fréquences des ondes électromagnétiques polarisées le long de Oz que la molécule peut absorber ou émettre par suite de la variation de son dipôle électrique. Comme nous l'avons déjà fait plusieurs fois, nous allons pour cela chercher les fréquences de Bohr qui peuvent apparaître dans l'évolution au cours du temps de la valeur moyenne de $D(r)$ cos θ; il suffit donc de trouver pour quelles valeurs de v', l', m' et v, l, m l'élément de matrice :

$$\langle \varphi_{v',l',m'}|D(r)\cos\theta|\varphi_{v,l,m}\rangle = \int r^2\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\Omega\,\varphi^*_{v',l',m'}(r,\theta,\varphi)\,D(r)\cos\theta\,\varphi_{v,l,m}(r,\theta,\varphi) \quad (27)$$

est différent de zéro. En utilisant l'expression (25) des fonctions d'onde, on met cet élément de matrice sous la forme :

$$\left[\int_0^\infty \mathrm{d}r\,u^*_{v'}(r)\,D(r)u_v(r)\right] \times \left[\int \mathrm{d}\Omega\,Y_{l'}^{m'*}(\theta,\varphi)\cos\theta\,Y_l^m(\theta,\varphi)\right] \quad (28)$$

On voit ainsi apparaître un produit de deux intégrales qui ont déjà été étudiées dans les Compléments A_V et C_{VI}. La deuxième intégrale n'est différente de zéro que si :

$$l' - l = +1, -1 \tag{29}$$

Quant à la première, si l'on se limite aux termes en d_0 et d_1 de (26), elle n'est différente de zéro que si :

$$v' - v = 0, +1, -1 \tag{30}$$

L'ensemble des raies correspondant à $v - v' = 0$ constitue le spectre de rotation pure étudié dans le Complément C_{VI} (leur intensité est proportionnelle à d_0^2). Quant aux raies $v' - v = \pm 1$, $l' - l = \pm 1$, d'intensité proportionnelle à d_1^2, elles constituent le spectre de vibration-rotation que nous allons maintenant décrire rapidement.

> ***Remarque:***
> La règle de sélection $l' - l = +1$ provient de la dépendance angulaire des fonctions d'onde. Elle est donc indépendante de l'approximation utilisée pour résoudre l'équation radiale (3), alors que (30) n'est valable que dans le cadre de l'approximation harmonique.

β. *Allure du spectre*

Appelons v' le plus grand des deux nombres quantiques de vibration considérés ($v' = v + 1$). Les raies de vibration-rotation se séparent en deux groupes :

– les raies $v' = v + 1$, $l' = l + 1 \leftrightarrow v$, l, de fréquences :

$$\frac{\omega}{2\pi} + B(l+1)(l+2) - Bl(l+1) = \frac{\omega}{2\pi} + 2B(l+1) \tag{31}$$

avec $l = 0, 1, 2, ...$

(ces raies correspondent aux transitions indiquées par des flèches sur la partie droite de la Figure 2).

– les raies $v' = v + 1$, $l' = l - 1 \leftrightarrow v$, l, de fréquences :

$$\frac{\omega}{2\pi} + Bl'(l'+1) - B(l'+1)(l'+2) = \frac{\omega}{2\pi} - 2B(l'+1) \tag{32}$$

avec $l' = 0, 1, 2, ...$

(transitions indiquées par des flèches sur la partie gauche de la Figure 2).

Le spectre de vibration-rotation a donc l'allure représentée sur la Figure 3. Il comprend deux groupes de raies équidistantes disposées symétriquement de part et d'autre de la fréquence de vibration $\omega/2\pi$. L'ensemble de ces raies constitue une "bande". Le groupe de raies correspondant aux fréquences (31) est appelé "branche R", celui correspondant aux fréquences (32) "branche P". Dans chaque branche, la distance entre deux raies consécutives est $2B$. L'intervalle central qui sépare les deux branches a pour largeur $4B$ (on dit souvent qu'il y a une "raie manquante" dans le spectre) : il n'y a pas de raie à la fréquence de vibration pure $\omega/2\pi$.

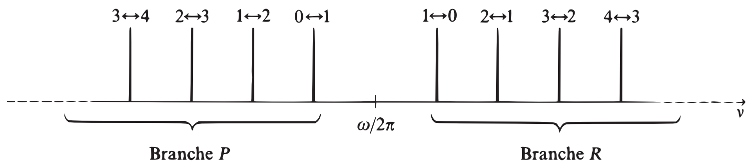


FIGURE 3 – *Allure du spectre de vibration-rotation, pour une molécule hétéropolaire. Comme les transitions entre niveaux de la Figure 2 ayant la même valeur de* l *sont interdites par les règles de sélection, aucune raie n'a la fréquence de vibration pure* $\frac{\omega}{2\pi}$. *Les transitions où la molécule retombe du niveau* (v', l') *vers le niveau* $(v = v' - 1,\, l = l' - 1)$ *correspondent à des fréquences* $\frac{\omega}{2\pi} + 2B(l+1)$ *(raies de la "branche R"); les transitions où la molécule retombe du niveau* (v', l') *vers le niveau* $(v = v' - 1,\, l = l' + 1)$ *correspondent à des fréquences* $\frac{\omega}{2\pi} - 2B(l'+1)$ *(raies de la "branche P"). Les différentes raies sont notées* $l' \leftrightarrow l$ *sur la figure.*

Remarque:

Le spectre de "vibration pure" étudié en A_V, et constitué d'une seule raie en $\omega/2\pi$, n'existe donc pas en réalité. C'est uniquement lorsque l'on utilise un appareil spectroscopique à faible résolution que l'on peut ignorer la structure rotationnelle de la raie de vibration-rotation et assimiler la bande de la Figure 3 à une raie unique centrée autour de $\omega/2\pi$ (rappelons que $\omega/2\pi \gg 2B$).

3. Evaluation de quelques corrections

Les calculs du paragraphe précédent reposent sur l'approximation qui consiste à remplacer, dans l'équation radiale, le potentiel centrifuge par sa valeur en $r = r_e$. Le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ se déduit alors de $V(r)$ par une simple translation verticale [formule (21)].

Nous allons étudier dans ce paragraphe les corrections à apporter aux résultats du § 2 pour tenir compte de la variation lente du potentiel centrifuge autour de $r = r_e$. Nous utiliserons pour cela son développement en puissances de $(r - r_e)$:

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^3}(r - r_e) + \frac{3l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^4}(r - r_e)^2 + \ldots \tag{33}$$

3-a. Etude plus précise de la forme du potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$

Compte tenu de (5) et (33), le développement du potentiel effectif (4) au voisinage de $r = r_e$ s'écrit :

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(r) = &-V_0 + f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 + \ldots \\ &+ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^3}(r - r_e) + \frac{3l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^4}(r - r_e)^2 + \ldots \end{aligned} \tag{34}$$

Nous allons voir que la variation du potentiel centrifuge au voisinage de $r = r_e$ entraîne, pour l différent de zéro, les effets suivants :

(i) La position $\tilde{r}_e$ du minimum de $V_{\text{eff}}(r)$ ne coïncide pas exactement avec r_e.

(ii) La valeur $V_{\text{eff}}(\tilde{r}_e)$ de ce minimum est légèrement différente de $-V_0 + Bh\,l(l+1)$.

(iii) La courbure de $V_{\text{eff}}(r)$ en $r = \tilde{r}_e$ [qui fixe, comme dans la formule (6), la pulsation de l'oscillateur harmonique équivalent] n'est plus strictement donnée par le coefficient f.

Nous allons évaluer ces différents effets à partir du développement (34). En ce qui concerne les deux premiers, nous pouvons négliger les termes d'ordre supérieur à 2 dans $V(r)$, et ceux d'ordre supérieur à 1 dans le potentiel centrifuge : en effet, la distance $\tilde{r}_e - r_e$ que nous allons trouver est très faible [elle sera même petite devant $(\Delta r)_0$], et nous pourrons vérifier a posteriori que :

$$g(\tilde{r}_e - r_e) \ll f \tag{35a}$$

$$\frac{3l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_e^4}(\tilde{r}_e - r_e) \ll \frac{l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^3} \tag{35b}$$

α. *Position et valeur du minimum de $V_{\text{eff}}(r)$*

Si l'on ne garde, dans le développement (34), que les deux premiers termes pour $V(r)$ et les deux premiers pour le potentiel centrifuge, $\tilde{r}_e$ est donné par :

$$2f(\tilde{r}_e - r_e) \simeq \frac{l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^3} \tag{36}$$

soit :

$$\tilde{r}_e - r_e \simeq \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu f r_e^3} = \frac{Bh\,l(l+1)}{f r_e} \tag{37}$$

D'après (6) et (12), on a bien :

$$\frac{\tilde{r}_e - r_e}{(\Delta r)_0} \simeq \frac{2Bh\,l(l+1)}{\hbar\omega}\frac{(\Delta r)_0}{r_e} \ll 1 \tag{38}$$

ce qui, compte tenu de (13) et (14), prouve (35a) et (35b).

En reportant cette valeur de $\tilde{r}_e$ dans le développement de $V_{\text{eff}}(r)$, on trouve :

$$V_{\text{eff}}(\tilde{r}_e) \simeq -V_0 + Bh\,l(l+1) - Gh[l(l+1)]^2 \tag{39}$$

avec :

$$G = \frac{\hbar^3}{8\pi\mu^2 r_e^6 f} \tag{40}$$

β. *Courbure de $V_{\text{eff}}(r)$ à son minimum*

Au voisinage de $r = \tilde{r}_e$, on peut donc écrire $V_{\text{eff}}(r)$ sous la forme :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{eff}}(\tilde{r}_e) + f'(r - \tilde{r}_e)^2 - g'(r - \tilde{r}_e)^3 + ... \tag{41}$$

Le coefficient f' est lié à la courbure de $V_{\text{eff}}(r)$ en $r = \tilde{r}_e$:

$$f' = \frac{1}{2}\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}V_{\text{eff}}(r)\right]_{r=\tilde{r}_e} \tag{42}$$

Pour évaluer la différence entre f' et f il est nécessaire de tenir compte, dans le développement (34), du terme en $(r - r_e)^3$ pour $V(r)$, et par suite également du terme en $(r-r_e)^2$ pour le potentiel centrifuge. Un calcul simple donne alors, compte tenu de (37) :

$$2f' \simeq 2f + \frac{3l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^4} - \frac{3g\,l(l+1)\hbar^2}{\mu r_e^3 f} \tag{43}$$

La pulsation ω définie en (6) doit donc être remplacée par :

$$\omega' = \sqrt{\frac{2f'}{\mu}} \tag{44}$$

On trouve facilement, en développant le radical :

$$\omega' = \omega - 2\pi\alpha_e\,l(l+1) \tag{45}$$

avec :

$$\alpha_e = \frac{3\hbar^2\omega}{8\pi\mu r_e^3 f}\left[\frac{g}{f} - \frac{1}{r_e}\right] \tag{46}$$

On pourrait effectuer un calcul analogue pour déterminer g'. En fait, comme le terme en $(r - \tilde{r}_e)^3$ de (41) n'apporte qu'une petite correction aux résultats obtenus à l'aide des deux premiers, nous négligerons la variation de $\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^3}V_{\text{eff}}(r)$ lorsqu'on passe de r_e à $\tilde{r}_e$ et prendrons $g' \simeq g$.

En conclusion, au voisinage de son minimum, on peut écrire $V_{\text{eff}}(r)$ sous la forme :

$$V_{\text{eff}}(r) \simeq V_{\text{eff}}(\tilde{r}_e) + \frac{1}{2}\mu\omega'^2(r - \tilde{r}_e)^2 - g(r - \tilde{r}_e)^3 \tag{47}$$

où $\tilde{r}_e$, $V_{\text{eff}}(\tilde{r}_e)$, ω' sont donnés par (37), (39) et (45).

3-b. Niveaux d'énergie et fonctions d'onde des états stationnaires

Avec l'expression (47) de $V_{\text{eff}}(r)$, l'équation radiale devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{1}{2}\mu\omega'^2(r - \tilde{r}_e)^2 - g(r - \tilde{r}_e)^3\right]u_{v,l}(r) = \left[E_{v,l} - V_{\text{eff}}(\tilde{r}_e)\right]u_{v,l}(r) \tag{48}$$

Si l'on néglige, comme au § 2, le terme en $g(r - \tilde{r}_e)^3$, on reconnaît l'équation aux valeurs propres d'un oscillateur harmonique à une dimension de pulsation ω', dont la position d'équilibre est $r = \tilde{r}_e$. On en déduit que les seules valeurs possibles

pour le crochet du deuxième membre sont $(v + 1/2)\hbar\omega'$, avec $v = 0, 1, 2, ...$ On a donc d'après (39) :

$$E_{v,l} = -V_0 + \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega' + Bh\,l(l+1) - Gh[l(l+1)]^2 \tag{49}$$

Quant aux fonctions d'onde des états stationnaires, elles ont la même forme qu'en (25). Il suffit de remplacer, dans l'expression (8) de la fonction radiale, r_e par $\tilde{r}_e$ et β par :

$$\beta' = \sqrt{\frac{\mu\omega'}{\hbar}} \tag{50}$$

Nous avons tenu compte du terme en $g(r - r_e)^3$ pour calculer la nouvelle pulsation ω' ; il est donc nécessaire pour la cohérence du calcul d'évaluer les corrections apportées aux valeurs propres et fonctions propres de l'équation radiale par la présence de ce terme dans le premier membre de (48). Nous le ferons dans le Complément A_{XI}, en utilisant la théorie des perturbations. Nous nous contenterons ici d'énoncer le résultat relatif aux valeurs propres : il faut ajouter à l'expression (49) de l'énergie le terme :

$$\xi\hbar\omega'\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{7}{60}\xi\hbar\omega' \tag{51}$$

où :

$$\xi = -\frac{15}{4}\frac{g^2\hbar}{\mu^3\omega'^5} \tag{52}$$

est une quantité sans dimension très petite devant 1 (ce qui permet de remplacer ω' par ω dans cette correction).

3-c. Interprétation physique des diverses corrections

α. *Distorsion centrifuge de la molécule*

L'étude du § 3-a-α montre que la distance entre les deux noyaux augmente lorsque la molécule tourne. D'après (37), cette augmentation de distance est d'autant plus grande que $l(l+1)$ est plus grand, c'est-à-dire que la molécule tourne plus vite. Ceci est bien compréhensible : en termes classiques, on dirait que la "force centrifuge" tend à écarter les deux noyaux l'un de l'autre jusqu'à ce qu'elle soit équilibrée par la force de rappel $2f(\tilde{r}_e - r_e)$ due au potentiel $V(r)$.

La molécule n'est donc pas réellement un "rotateur rigide". La variation $\tilde{r}_e - r_e$ de la distance moyenne des noyaux entraîne une augmentation du moment d'inertie de la molécule, et par suite une diminution (à moment cinétique constant) de l'énergie de rotation ; cette diminution n'est que partiellement compensée par l'augmentation d'énergie potentielle $V(\tilde{r}_e) - V(r_e)$. C'est là l'origine physique de la correction en énergie $-Gh\,l^2(l+1)^2$ qui figure dans (49). Cette correction, de signe négatif, croît beaucoup plus vite avec l que l'énergie de rotation $Bh\,l(l+1)$. Elle se manifeste expérimentalement par le fait que les raies du spectre de rotation pure ne sont pas rigoureusement équidistantes, la séparation des raies diminuant lorsque l augmente.

β. Couplage vibration-rotation

Regroupons les deuxième et troisième termes de (49) et remplaçons ω' par son expression (45). Il vient :

$$\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega'+Bh\,l(l+1)=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+Bh\,l(l+1)-\alpha_e h\,l(l+1)\left(v+\frac{1}{2}\right) \quad (53)$$

Les deux premiers termes du second membre de (53) sont les énergies de vibration et de rotation calculées dans les Compléments A_V et C_{VI}. Le troisième terme, qui dépend à la fois des nombres quantiques v et l, représente les effets du couplage entre degrés de liberté de vibration et de rotation.

On peut réécrire (53) sous la forme :

$$\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+B_v h\,l(l+1) \quad (54)$$

avec :

$$B_v=B-\alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right) \quad (55)$$

Tout se passe comme si à chaque niveau de vibration était associée une constante de rotation effective B_v dépendant de v.

Pour expliquer physiquement ce couplage entre la vibration et la rotation de la molécule, nous allons raisonner en termes classiques. La constante de rotation B est proportionnelle à $1/r^2$ [formule (16)]. Lorsque la molécule vibre, r varie, et par suite aussi B. Comme les fréquences de vibration sont beaucoup plus élevées que celles de rotation, on peut définir une constante de rotation effective de la molécule dans un état de vibration donné : ce sera la moyenne de B prise pendant un intervalle de temps long devant la période de vibration. On a donc à prendre la moyenne temporelle de $1/r^2$ dans l'état de vibration considéré.

On peut interpréter ainsi les deux termes de signe opposé qui apparaissent dans l'expression (46) de α_e. Le premier de ces termes, proportionnel à g, est dû à l'anharmonicité du potentiel $V(r)$, qui se manifeste d'autant plus fortement que l'amplitude de vibration est plus grande (c'est-à-dire en fait que v est plus grand). Etant donné la forme dissymétrique de $V(r)$ (Fig. 1), la molécule "passe plus de temps" dans la région $r > r_e$ que dans la région $r < r_e$. Il s'ensuit que la valeur moyenne de $1/r^2$ est inférieure à $1/r_e^2$: l'anharmonicité diminue la constante de rotation effective. C'est bien ce que l'on constate sur les formules (55) et (46). En réalité, même si le mouvement de vibration était parfaitement symétrique par rapport à r_e (c'est-à-dire si g était nul), la valeur moyenne de $1/r^2$ ne serait pas égale à $1/r_e^2$, car :

$$\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle\neq\frac{1}{\langle r\rangle^2} \quad (56)$$

C'est là l'origine du second terme de l'expression (46) : en prenant la moyenne de $1/r^2$, on favorise les faibles valeurs de r, de sorte que $\langle 1/r^2\rangle$ est supérieur à $1/\langle r\rangle^2$; d'où le signe de cette deuxième correction.

Le signe global de α_e résulte de la compétition entre les deux effets précédents. En général, c'est le terme d'anharmonicité qui l'emporte, de sorte que α_e est positif et B_v est inférieur à B.

Remarques:

(i) Le couplage vibration-rotation existe même dans l'état fondamental de vibration $v = 0$:

$$B_0 = B - \frac{1}{2}\alpha_e \tag{57}$$

Il s'agit là d'une nouvelle manifestation de l'extension finie $(\Delta r)_0$ de la fonction d'onde du niveau $v = 0$.

(ii) Expérimentalement, le couplage vibration-rotation apparaît de la manière suivante : si α_e est positif, la structure rotationnelle est légèrement plus resserrée dans le niveau de vibration supérieur v' que dans le niveau de vibration inférieur $v = v' - 1$. On peut montrer aisément que les branches P et R de la Figure 3 sont affectées différemment : les raies successives ne sont plus tout à fait équidistantes et sont en moyenne plus resserrées dans la branche R que dans la branche P.

En résumé, l'énergie d'un niveau de vibration-rotation d'une molécule diatomique, repéré par les nombres quantiques v et l, est donnée par :

$$E_{v,l} = -V_0 + \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \left[B - \alpha_e\left(v + \frac{1}{2}\right)\right] h\, l(l+1) - Gh\, l^2(l+1)^2 + \xi\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega + \frac{7}{60}\xi\hbar\omega \tag{58}$$

V_0 : énergie de dissociation de la molécule ;
$\omega/2\pi$: fréquence de vibration ;
B : constante de rotation donnée par (16) ;
G, α_e, ξ : constantes sans dimensions données par (40), (46) et (52).

Références et conseils de lecture :

Spectres moléculaires : Eisberg et Resnick (1.3), Chap. 12 ; Pauling et Wilson (1.9), Chap. X ; Karplus et Porter (12.1), Chap. 7 ; Herzberg (12.4), Vol. I, Chap. III, §§ 2b et 2c ; Landau et Lifshitz (1.19), Chap. XI et XIII.

Rotation et vibration dans les noyaux : Valentin (16.1), § VII-2.

Complément G_{VII}

Exercices

1. Particule dans un potentiel à symétrie cylindrique

Nous notons ρ, φ, z les coordonnées cylindriques d'une particule sans spin ($x = \rho\cos\varphi$, $y = \rho\sin\varphi$; $\rho \geq 0$, $0 \leq \varphi < 2\pi$). On suppose que l'énergie potentielle de cette particule ne dépend que de ρ, et pas de φ et z. On rappelle d'autre part que :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

a. Ecrire, en coordonnées cylindriques, l'opérateur différentiel associé à l'hamiltonien. Montrer que H commute avec L_z et P_z. En déduire que les fonctions d'onde associées aux états stationnaires de la particule peuvent être prises sous la forme :

$$\varphi_{n,m,k}(\rho, \varphi, z) = f_{n,m}(\rho)\ \mathrm{e}^{im\varphi}\ \mathrm{e}^{ikz}$$

où les indices m et k peuvent prendre des valeurs que l'on précisera.

b. Ecrire, en coordonnées cylindriques, l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien H de la particule. En déduire l'équation différentielle qui permet d'obtenir $f_{n,m}(\rho)$.

c. Soit Σ_y l'opérateur dont l'action, en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, est de changer y en $-y$ (réflexion par rapport au plan xOz) ; Σ_y commute-t-il avec H ? Montrer que Σ_y anticommute avec L_z et en déduire que $\Sigma_y|\varphi_{n,m,k}\rangle$ est vecteur propre de L_z ; quelle est la valeur propre correspondante ? Que peut-on en conclure concernant la dégénérescence des niveaux d'énergie de la particule ? Pouvait-on prévoir directement ce résultat à partir de l'équation différentielle établie en (*b*.) ?

2. Oscillateur harmonique à trois dimensions dans un champ magnétique uniforme

N.B. L'objet de cet exercice est d'étudier un système physique simple pour lequel on sait calculer exactement l'effet d'un champ magnétique uniforme. Il est donc possible dans ce cas de comparer de façon précise l'importance respective des termes “paramagnétique” et “diamagnétique”, et d'étudier en détail la modification de la fonction d'onde du niveau fondamental sous l'effet du terme diamagnétique (on pourra s'inspirer des compléments $\mathrm{D_{VI}}$ et $\mathrm{B_{VII}}$).

Soit une particule de masse μ, dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega_0^2\ \mathbf{R}^2$$

(oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions), où ω_0 est une constante positive donnée.

a. Indiquer les niveaux d'énergie de la particule et leur degré de dégénérescence. Peut-on construire une base d'états propres communs à H_0, $\mathbf{L}^2$, L_z ?

b. On suppose maintenant que la particule, qui porte une charge q, est plongée dans un champ magnétique $\mathbf{B}$ uniforme et parallèle à Oz. On pose $\omega_L = -qB/2\mu$. L'hamiltonien H de la particule s'écrit alors, si l'on choisit la jauge $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}$:

$$H = H_0 + H_1(\omega_L)$$

où H_1 est la somme d'un opérateur dépendant linéairement de ω_L (terme paramagnétique) et d'un opérateur en dépendant de façon quadratique (terme diamagnétique). Montrer que l'on peut déterminer exactement les nouveaux états stationnaires du système, et leur degré de dégénérescence.

c. Montrer que, si ω_L est très petit devant ω_0, l'effet du terme diamagnétique est négligeable devant celui du terme paramagnétique.

d. On s'intéresse maintenant au premier niveau excité de l'oscillateur, c'est-à-dire aux états dont l'énergie tend vers $5\hbar\omega_0/2$ lorsque $\omega_L \longrightarrow 0$. Quels sont, au premier ordre en ω_L/ω_0, les niveaux d'énergie en présence du champ $\mathbf{B}$, et leur degré de dégénérescence (effet Zeeman de l'oscillateur harmonique à trois dimensions) ? Mêmes questions pour le deuxième niveau excité.

e. On considère maintenant le niveau fondamental. Comment varie son énergie en fonction de ω_L (effet diamagnétique du niveau fondamental) ? Calculer la susceptibilité magnétique χ de ce niveau. L'état fondamental est-il, en présence du champ $\mathbf{B}$, vecteur propre de $\mathbf{L}^2$? de L_z ? de L_x ? Donner l'allure de sa fonction d'onde, et du courant de probabilité correspondant ; montrer que l'effet du champ $\mathbf{B}$ se traduit par un resserrement de la fonction d'onde autour de Oz (dans un rapport $[1 + (\omega_L/\omega_0)^2]^{1/4}$), et par l'apparition d'un courant induit.

Index

N.B. Les renvois aux exercices sont indiqués par un (ex.)

C

D

I

J

K

L

N

Q

R

S